
Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Elektrodenmaterial für PEM-Brennstoffzellen

Carbon Nanotubes as electrode substrate material for PEM fuel cells

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

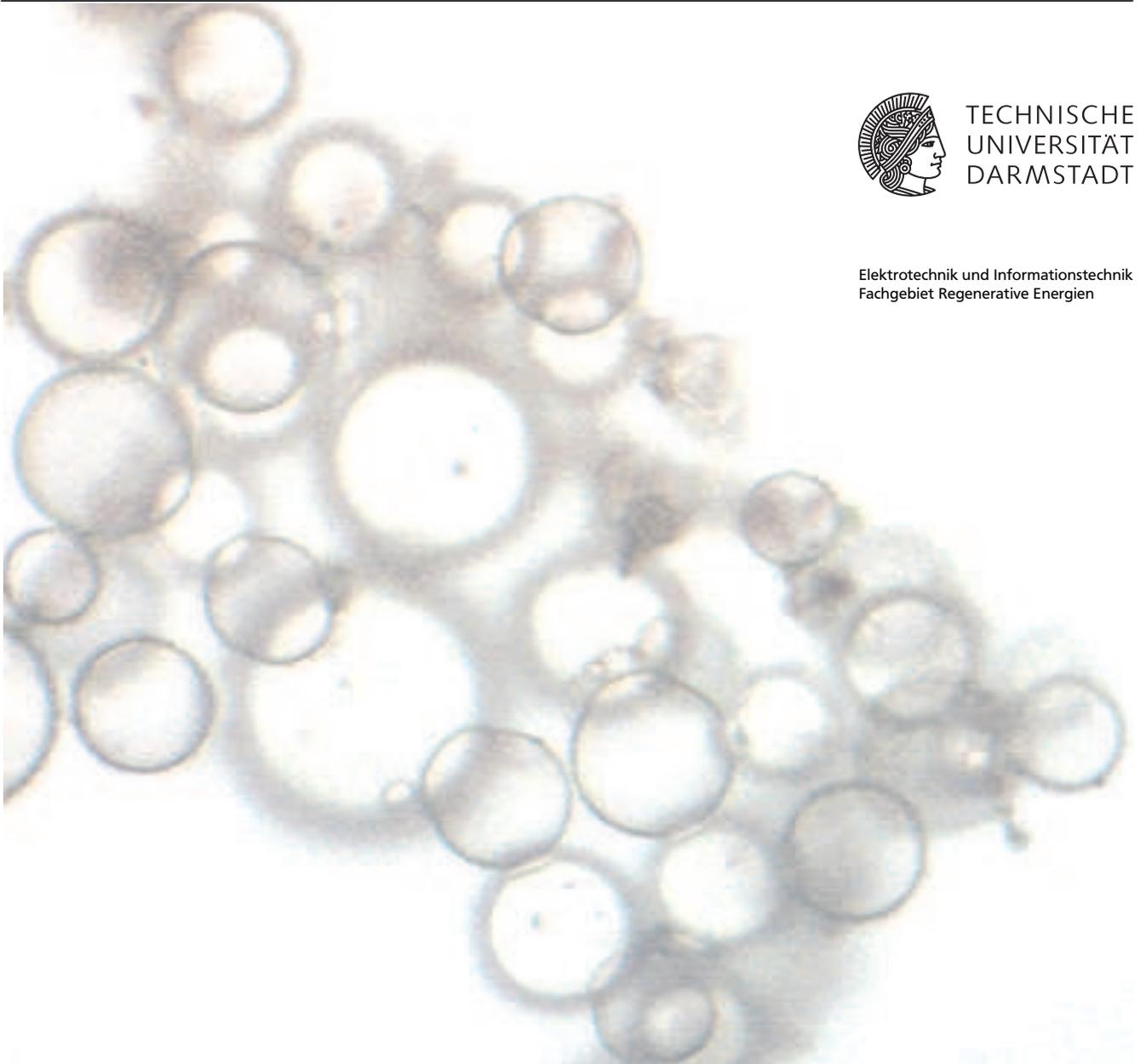
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Matthias Söhn aus Bad Schwalbach

August 2010 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Elektrotechnik und Informationstechnik
Fachgebiet Regenerative Energien



Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Elektrodenmaterial für PEM-Brennstoffzellen
Carbon Nanotubes as electrode substrate material for PEM fuel cells

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Matthias Söhn aus Bad Schwalbach

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Thomas Hartkopf
2. Gutachten: Juniorprof. Dr. Christina Roth

Tag der Einreichung: 30.03.2010

Tag der Prüfung: 21.06.2010

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-22415

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2241>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Zusammenfassung

Bedingt durch den Klimawandel und die Verteuerung fossiler Rohstoffe wird der Bedarf an effizienten Energiewandlern in naher Zukunft stark steigen. Brennstoffzellen bieten aufgrund ihrer Funktionsweise einige Vorteile gegenüber den bislang verwendeten thermischen Wandlungsverfahren, die hauptsächlich auf thermodynamischen Kreisprozessen beruhen. Bislang scheitert der kommerzielle Einsatz von Brennstoffzellen an hohen Preisen u.a. für den Edelmetallkatalysator. Auch die Lebensdauer der teuren Zellen ist durch die Korrosion des Kohlenstoffträgersubstrats auf der Sauerstoffseite limitiert. Die in den neunziger Jahren entdeckten Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNT) weisen bemerkenswerte Eigenschaften gegenüber amorphem Kohlenstoff auf. Aufgrund ihrer Struktur sind sie in der Lage, poröse, elektrisch leitfähige und mechanisch stabile Netzwerke zu bilden, was sie als Elektrodenmaterial für PEM-Brennstoffzellen interessant macht. In dieser Arbeit wird ein Verfahren zur Abscheidung nanoskaliger Katalysatorpartikel (Platin/Ruthenium) auf Kohlenstoff-Nanoröhrchen vorgestellt. Es beruht auf der nasschemischen Reduktion von Metallsalzen mit Hilfe von Ethylenglycol. Bislang wurde dieses Verfahren bei konventionellem Kohlenstoffsubstrat (Ruß) eingesetzt. Durch das gegenüber Ruß stark veränderte Benetzungsverhalten von CNTs sind bisherige Verfahren zur Katalysator- und Elektrodenherstellung nicht direkt übertragbar. So neigen CNTs dazu, Bündel zu bilden, die das Eindringen von wässrigen Lösungen ins Innere dieser Bündel verhindern. Dies kann zu einer ungleichmäßigen Beladung mit dem metallischen Katalysator führen. Das hier beschriebene Verfahren beruht auf der Dispersion der CNTs mit Hilfe von Ultraschall in Butylacetat, einer unpolaren Flüssigkeit, was zu einer Trennung der Bündel führt. Durch Zugabe von Nafion[®]-Lösung und erneuter Ultraschallbehandlung wird eine Emulsion mit Ethylenglycol erzeugt, bei der sich das Butylacetat zu ca. 30 µm großen Tröpfchen formt, deren Hülle aus Nafion[®] und feinverteilten CNTs besteht. Es ergibt sich somit eine große Oberfläche, welche zum Ankoppeln der Katalysatorpartikel zur Verfügung steht. Damit wird eine hohe und homogene Beladung der Nanotubes mit Katalysatorpartikeln erreicht (bis zu 50 Gewichtsprozent), wobei die Größenverteilung der abgeschiedenen ca. 3 nm großen Teilchen eng bleibt ($\pm 0,5$ nm). Das zugesetzte Nafion[®] fördert nicht nur als Emulgator die Synthese sondern erhöht auch die für die Elektrodenfunktion notwendige Protonenleitfähigkeit des Materials. Das Kompositmaterial wird mit verschiedenen materialwissenschaftlichen Methoden (XRD, SEM, TEM, TGA-MS, CV) charakterisiert. Weiterhin wird die Herstellung von Brennstoffzellen-Elektroden ausführlich beschrieben. Die Zusammensetzung und Morphologie der Elektroden sowie die Dicke des Membranmaterials werden variiert. Die Leistungsfähigkeit der Elektroden wird durch zyklische Aufnahme von Strom-Spannungskurven in einem Brennstoffzellen-Teststand bestimmt, dabei werden Leistungsdichten bis zu 770 mW cm⁻² bei einer Platinbeladung von 0,3 mg cm⁻² erreicht. Die Membran-Elektroden-Einheit wird vor und nach dem Testbetrieb in der Brennstoffzelle mittels SEM untersucht.

Abstract

Climate change and expensive fossil fuels will increase the need for efficient heat and power converters. Because of their unique electrochemical conversion process, fuel cells have the potential to be much more efficient than conventional power plants. However, a short lifespan and high prices of the noble metals in the electrode layer have prevented their commercial success until now. In addition to the degradation of the catalyst, carbon corrosion at the cathode strongly affects the lifespan of PEM fuel cells. Carbon Nanotubes (CNTs), a new allotrope of carbon which was discovered in 1991, are presumed to have great potential to replace the currently used carbon black as electrode substrate due to their excellent mechanical and chemical stability and good conductivity.

This thesis reports an enhanced method to deposit nanoscaled noble metal catalysts (Pt/Ru) uniformly on carbon nanotubes based on wet chemical reduction of anorganic precursors via ethylene glycol. This well-known method is widely used to deposit noble metal catalyst particles on carbon black. Unfortunately, carbon nanotubes tend to agglomerate and therefore form bundles which cannot be penetrated by the precursor. Thus, effectiveness of the substrate is reduced. The new method prevents this by suspending the CNTs in butyl acetate by means of ultrasonic dispersion leading to a homogenous distribution. Because the butyl acetate is almost unpolar, it is nearly immiscible with the water-based ethylene glycol mixture. This problem has been solved by adding liquid Nafion[®] which acts as an emulsifying agent. Thus an emulsion is created by ultrasonic treatment. This results in 30 μm -sized droplets of butyl acetate with a layer of CNTs and Nafion[®]. The large interface to the ethylene glycol phase yields a large surface for homogenous catalyst deposition. The prepared samples showed a narrow size distribution (± 0.5 nm) of small noble metal particles with loading up to 50 % by weight and an average particle size of 3 nm. They are investigated using XRD, SEM, TEM, TGA-MS and CV. The added Nafion[®] improves catalyst utilisation by establishing a proton conductive path to the catalyst particles.

Furthermore, different manufacturing techniques for the CNT electrodes are evaluated. Thin layer Membrane-Electrode-Assemblies (MEAs) are prepared by the airbrush technique. Electrode thickness, composition and structure as well as membrane thickness is varied and the MEAs are tested in a single-cell hydrogen-oxygen-fed PEM fuel cell. The cells are characterised by cyclic IV curves which are recorded over an extended period of time, showing power densities up to 770 mW cm^{-2} at a platinum loading of 0.3 mg cm^{-2} . Additionally, the MEAs are investigated prior to and after fuel cell tests by SEM.

Dedicated to my parents and all my friends

Any sufficiently advanced technology is
indistinguishable from magic.

SIR ARTHUR CHARLES CLARKE

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 26. Juli 2010

(M.Söhn)

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	10
I. Grundlagen	11
2. Grundlagen der Brennstoffzelle	12
2.1. Brennstoffzellentypen und Anwendungsfelder	12
2.2. PEM-Brennstoffzellen	13
2.2.1. Aufbau und Materialien	14
2.2.2. Reaktionsgleichungen, Thermodynamik, Wirkungsgrad	15
2.2.3. Direkt-Methanol-Betrieb	18
2.3. Eigenschaften von Nafion	20
2.3.1. Struktur und Protonentransport	21
2.4. Eigenschaften der Gasdiffusionslage	22
2.5. Wassermanagement der PEM-Brennstoffzelle	23
2.5.1. Wassertransport in einer PEM-Brennstoffzelle	24
2.5.2. Benetzung, Oberflächenspannung und Kapillareffekt	24
2.5.3. Optimierung des Wasserhaushalts von Elektrode und GDL	28
2.5.4. Einfluss externer Befeuchtung	29
2.5.5. Untersuchungsmethoden für den PEMFC-Wasserhaushalt	29
2.6. Auswirkung von Parameteränderungen	31
3. Kohlenstoff-Nanoröhrchen	34
3.1. Modifikationen des Kohlenstoffs	34
3.2. Aufbau und Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren	34
3.2.1. Herstellung	38
3.2.2. Charakterisierung	40
3.2.3. Reinigung	42
3.2.4. Anwendungsgebiete	42
4. Analysemethoden	44
4.1. Strukturuntersuchung	44
4.1.1. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	44

4.1.2.	Rasterelektronenmikroskopie (SEM/ESEM)	48
4.1.3.	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	49
4.1.4.	Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF)	53
4.1.5.	Raman-Spektroskopie	53
4.1.6.	Messung der aktiven Oberfläche (BET)	53
4.1.7.	Thermische Analyseverfahren (TGA, DSC, TGA-MS)	54
4.2.	Elektrochemische Methoden	54
4.2.1.	Zyklische Voltammetrie	54
4.2.2.	Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien	56
II. Experimentelles		58
5. Synthese von metallischen Nanoteilchen auf CNTs		59
5.1.	Grundlagen der Katalyse	59
5.1.1.	Wirkungsweise eines Katalysators	60
5.1.2.	Oberflächenabschätzung eines Platinclusters	61
5.2.	Überblick: Syntheseverfahren von metallischen Nanoteilchen	64
5.3.	Katalysatorsynthese auf Basis einer Emulsion	64
5.3.1.	Nafion-Kolloide	65
5.3.2.	CNT-Butylacetat-Dispersionen	66
5.3.3.	Emulsionen und grenzflächenaktive Substanzen	67
5.4.	Beschreibung des Emulsions-Syntheseverfahrens	70
5.4.1.	Herstellung der Emulsion	70
5.4.2.	Synthese der Platinteilchen durch Wärmebehandlung	70
5.4.3.	Synthese von Pt/Ru-Mischkatalysatoren	71
5.4.4.	Entwicklung der Synthese-Berechnungstabelle	71
5.5.	Platin-Abscheidung mittels Puls-Galvanotechnik	72
6. Herstellung von Brennstoffzellen-Elektroden		77
6.1.	Konditionieren von Nafion	77
6.2.	Elektroden auf Basis von Carbon Nanotubes	78
6.2.1.	Dispersionen aus Carbon Nanotubes	78
6.2.2.	Buckypaper	80
6.2.3.	Heißpressen	81
6.2.4.	Sprühtrocknen/Airbrush	82
7. Brennstoffzellen-Testsysteme		86
7.1.	Anforderungen	86

7.2. Doppelbefeuchter-Teststand	87
7.2.1. Software und Kennlinienerfassung	90
7.2.2. Datenauswertung	92
7.3. Teststand mit dynamischer Feuchteregelung	92
III. Ergebnisse und Diskussion	96
8. Charakterisierung von Carbon Nanotubes	97
8.1. Thermogravimetrische Analyse	97
8.2. Bestimmung der Oberfläche	99
8.3. Verarbeitbarkeit und Handhabung	99
8.4. Aufbringen der CNTs auf Carbon Cloth/Nafion	102
8.4.1. Synthese der CNTs auf Carbon Cloth	102
8.4.2. Aufpressen auf Nafion	102
9. Analyse des CNT-geträgerten Katalysators	104
9.1. Charakterisierung der Emulsion	104
9.1.1. Lichtmikroskopische Untersuchung	104
9.1.2. Modell	106
9.2. Charakterisierung des Platin-Katalysators	108
9.2.1. Transmissionselektronenmikroskop	108
9.2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie	110
9.2.3. Diskussion	111
9.2.4. Nachweis von verkapselten Rückständen aus der CNT-Herstellung	113
9.3. Thermogravimetrie	114
9.4. Zeitabhängige Untersuchung der Katalysatorsynthese	116
9.5. Charakterisierung des Platin-Ruthenium-Katalysators	119
9.5.1. Diffraktogramm und Oberflächenstruktur	119
9.6. Zyklovoltammetrie	121
10. Untersuchung der Membran-Elektroden-Einheit	123
10.1. Vergleich der Herstellungsverfahren	123
10.1.1. Heißpressen	124
10.1.2. DECAL	124
10.1.3. Airbrush	125
10.2. Untersuchung der Airbrushed-MEA	126
10.2.1. Pt-MWNTs auf Carbon Cloth	127
10.2.2. Pt-MWNTs auf Nafion 117	129



- 10.2.3. PTFE-Zusatz 132
- 10.2.4. Reduktion der Elektrodendicke 133
- 10.3. Strukturierung der Elektrode 136
 - 10.3.1. Variation des Nafion-Gehalts der Elektrodenschicht 146
- 10.4. Verringerung der Membrandicke 149
- 10.5. Leistungskennlinien der Methanolbrennstoffzelle 152

- 11. Fazit und Ausblick 154**
 - 11.1. Resumée 154
 - 11.2. Die Zukunft der PEM-Brennstoffzelle 155

- IV. Anhang 174**

1 Motivation

Klimawandel und absehbare Preissteigerungen bei fossilen Energien durch Rohstoffknappheit werden in den nächsten Jahren den Bedarf für effiziente Energiewandler erhöhen, welche mit hohem Wirkungsgrad chemisch gebundene Energie in elektrischen Strom wandeln können. Bislang geschieht das hauptsächlich über thermische Prozesse (z.B. Turbinen- oder Dampfprozesse). Hier ist der Wirkungsgrad physikalisch durch den Carnot-Prozess begrenzt. Bei Brennstoffzellen existiert diese physikalische Grenze nicht in dieser Form, weshalb gerade im Niedertemperaturbereich große Anstrengungen unternommen werden, Brennstoffzellen als Energiewandler marktfähig zu machen.

Ein zentrales Problem ist neben den hohen Kosten für die verwendeten Edelmetallkatalysatoren aus Platin und Ruthenium unter anderem die Kohlenstoffkorrosion auf der Kathodenseite. Hier wird beobachtet, dass der als Substrat für die feinverteilten Platinteilchen verwendete Kohlenstoff in Anwesenheit von Sauerstoff auch schon bei niedrigen Temperaturen langsam zu CO_2 reagiert [RPJ04]. Damit verliert die Elektrode ihre mechanische Struktur und die Leistung der Brennstoffzelle reduziert sich bis zum Totalausfall des Systems, was eine kommerzielle Nutzung sehr erschwert. Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl. Carbon Nanotubes, CNT) werden aufgrund ihrer herausragenden mechanischen und chemischen Stabilität sowie ihrer sehr guten elektrischen Leitfähigkeit als vielversprechendes Material zum Einsatz in Brennstoffzellen betrachtet. Ziel dieser Arbeit ist es daher, das Potential von Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Elektrodenmaterial für PEM-Brennstoffzellen im Rahmen des EU-Forschungsprojekts **CANAPE** (Carbon Nanotubes for Applications in Electronics, Catalysis, Composites and Nano-Biology) experimentell zu bestimmen. Hierzu ist es notwendig, zunächst das von den Projektpartnern hergestellte CNT-Material durch Oberflächenmessungen zu charakterisieren, die Oberfläche der CNTs zu funktionalisieren und anschließend den für die Funktion der Brennstoffzelle notwendigen Edelmetallkatalysator aus Platin und/oder Ruthenium in Form kleinster Partikel mit weniger als 5 nm Durchmesser feinverteilt auf den CNTs abzuscheiden. Anschließend ist das Material zu einer dünnen Brennstoffzellenelektrode zu verarbeiten und die hergestellte Brennstoffzelle zu testen. Als Leistungskennwerte wurden für die PEM-Brennstoffzelle eine Spitzenleistungsdichte von 300 mW cm^{-2} bei einer Platin-Beladung der Elektrode von weniger als 1 mg cm^{-2} gefordert. Ebenso sollte eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle mit einer Leistungsdichte von mindestens 20 mW cm^{-2} hergestellt werden.

Teil I.

Grundlagen

2 Grundlagen der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind chemisch-elektrische Energiewandler, welche alle nach einem gemeinsamen Prinzip arbeiten. Ein elektronisch nicht leitfähiger Elektrolyt trennt zwei leitfähige Elektroden voneinander, welche in den Brennstoff bzw. den Oxidanten (meist Sauerstoff oder Luft) eintauchen. Der Brennstoff wird an der Anode oxidiert (Elektronenabgabe) und an der Kathode reduziert (Elektronenaufnahme). Die dabei entstehenden Ionen werden durch den Elektrolyten auf die andere Elektrodenseite geleitet, die Elektronen fließen durch die angeschlossene Last auf die Kathodenseite und verrichten hierbei elektrische Arbeit. Ein feinverteilter Katalysator beschleunigt die an den Elektroden auftretende Reduktion bzw. Oxidation.

2.1 Brennstoffzellentypen und Anwendungsfelder

Die Bezeichnung des Brennstoffzellentyps leitet sich meist aus dem Namen des Elektrolyten ab. Grafik 2.1 zeigt verschiedene Brennstoffzellentypen, die Art des Ionenaustauschs und deren Temperaturbereiche.

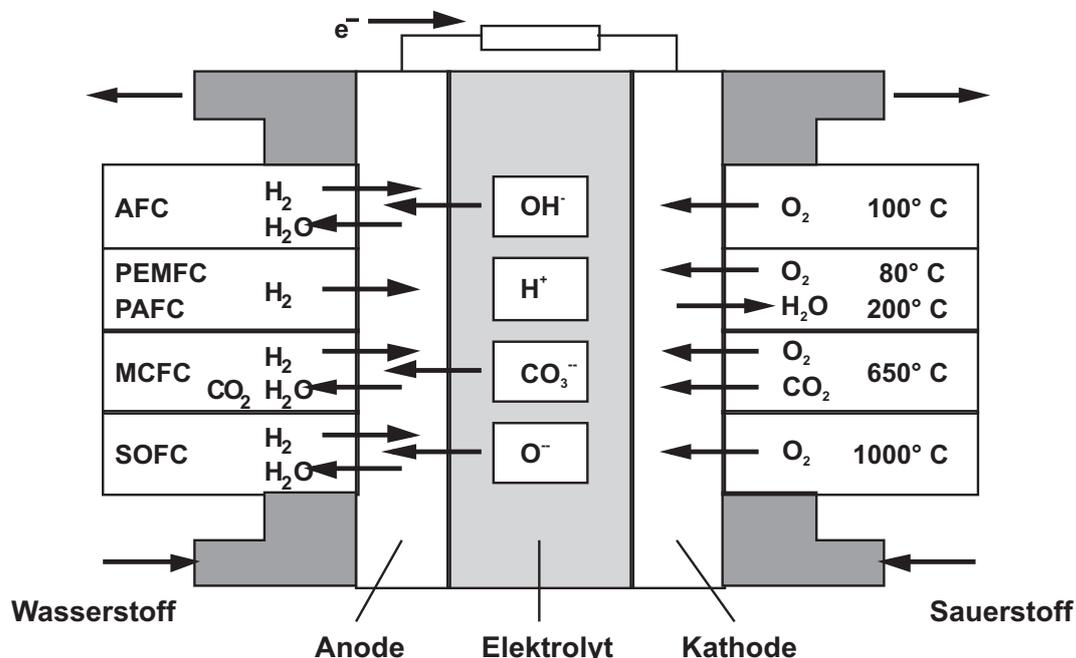


Abbildung 2.1.: Verschiedene Brennstoffzellentypen [Har08]

Man unterscheidet Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Zu letzteren zählen u.a. die keramische Hochtemperaturzelle (Solide Oxide Fuel Cell, SOFC) und die

Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (**Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC**). Diese sind meist für den stationären Betrieb vorgesehen, da ihr Temperaturbereich bei ca. 500-700°C liegt. Die hohe Betriebstemperatur ist hier von Vorteil, da sie die Auskopplung von Wärme auf einem nutzbaren Temperaturniveau (z.B. zur Erzeugung von Prozessdampf) erlaubt. So ist z.B. das HotModule von MTU [MTU09] bereits als Blockheizkraftwerk im mittleren Leistungsbereich (mehrere 100kW) in Betrieb. Durch den karbonathaltigen Elektrolyten ist die MC-Brennstoffzelle in der Lage, auch kohlenstoffreiches Brenngas und kurzkettige Kohlenwasserstoffe zu verarbeiten. Diese werden bei den hohen Temperaturen in einem internen Reformierungsschritt unter Anwesenheit eines Nickel-Katalysators in Kohlenmonoxid und Wasser zerlegt. Der elektrische Wirkungsgrad einer MCFC beträgt ca. 50%.

Die bekanntesten Vertreter der Nieder- und Mitteltemperatur-Brennstoffzellen sind die Polymer-elektrolytmembran-Brennstoffzelle (**Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC**) und die phosphorsaure Brennstoffzelle (**Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC**). Diese benötigen sehr reinen Wasserstoff als Brennstoff. Ihre relativ niedrige Betriebstemperatur von 70-200°C macht sie besonders attraktiv für mobile Anwendungen wie z.B. Notstromversorgungen. Diverse Autohersteller arbeiten seit langem daran, die PEM-Brennstoffzelle als Energiewandler in Kraftfahrzeugen einzusetzen [Fri08], da sie kaltstartfähig ist. Volkswagen setzt statt einer PEM-Brennstoffzelle eine phosphorsaure Brennstoffzelle ein, bei der die Phosphorsäure in einer festen Polybenzimidazol-Membran fixiert wird. Eine große Herausforderung von Brennstoffzellen gegenüber anderen chemisch-mechanischen Energiewandlern ist die Modellierung der in der Brennstoffzelle ablaufenden Vorgänge. Obwohl hier große Anstrengungen unternommen wurden, sind grundlegende Fragen wie z.B. die der Wasserbildung und des Wassertransports nur teilweise geklärt. Aktuelle Modelle basieren teilweise auf empirischen Daten und approximieren diese durch Reihenentwicklung, vgl. Vath [VLM⁺06].

2.2 PEM-Brennstoffzellen

Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) zählen zu den Vertretern der Niedertemperaturbrennstoffzellen. Ihr Herzstück besteht aus einer protonenleitenden Polymermembran, welche bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C durch Einlagerung von Wasser protonenleitende Eigenschaften entwickelt. Aufgrund ihres moderaten Temperaturbereiches ist die PEM-Brennstoffzelle prädestiniert für mobile und portable Anwendungsbedingungen, wie sie in Kraftfahrzeugen oder Laptops zu finden sind. Sie wird mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff bzw. Luft betrieben. Eine Spezialform der PEMFC ist die DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). Hier wird anstelle des Wasserstoffs flüssiges Methanol zugeführt. Damit entfällt die aufwändige und teure Speicherung von Wasserstoff, was man sich allerdings mit schlechterem Wirkungsgrad und höheren Katalysatormengen erkaufen muss.

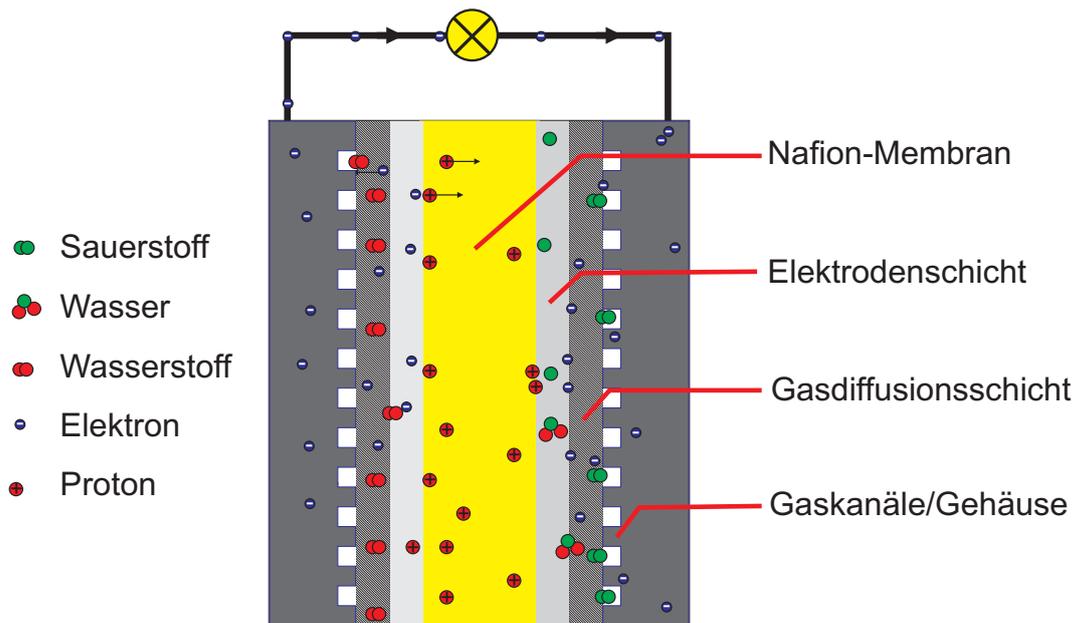


Abbildung 2.2.: Schemazeichnung PEM-Brennstoffzelle

2.2.1 Aufbau und Materialien

Eine PEM-Brennstoffzelle besteht im Wesentlichen aus der Membran-Elektroden-Einheit (engl. MEA: membrane electrode assembly), einem Verbund aus Elektrode und protonenleitender Membran (siehe auch Abb. 2.2). Diese wird beidseitig mit einer Gasdiffusionslage aus Kohlenstoff-Fasern bedeckt (Carbon Cloth bzw. Toray Paper), welche den Gaszutritt zur Elektrode ermöglicht und die elektrische Kontaktierung zum Gehäuse herstellt. Die Reaktionen der Brennstoffzelle finden an den feinverteilt auf dem Elektrodensubstrat befindlichen Katalysatorpartikeln statt. Es handelt sich hier um heterogene Katalyse, bei der der Katalysator einen anderen Aggregatzustand hat als das Reaktionsprodukt. Sehr wichtig ist hier die Ausbildung einer Dreiphasengrenze (siehe Abb. 2.3): Der Katalysator muss zum einen eine elektronisch gut leitfähige Verbindung zum Gehäuse aufweisen, andererseits auch über einen dünnen Wasserfilm Kontakt zum protonenleitenden Elektrolyten haben, ohne den Gaszutritt zu blockieren. Schließlich muss die Elektrode eine entsprechende chemische und mechanische Stabilität aufweisen. Die Gasdiffusionslage liegt flächig am Gasverteiler (engl.: flowfield) an, der aus feinen Kanälen besteht, die in das Gehäuse der Brennstoffzelle eingefräst sind. Über die Gaskanäle werden die Reaktionsgase H_2 und O_2 zugeführt und das entstehende Reaktionswasser abgeführt. Die Strukturierung des Gasverteilers hat ebenso wie die Art und Beschichtung des Gasdiffusionsmaterials einen Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle. Gängig sind hier die Mäander-, Parallel-Mäander- oder Schachbrettstruktur. Will man die Zellen zu einem sog. Stack seriell verschalten, werden die Gasverteiler direkt in Graphitplatten gefräst. Dabei verbindet eine Platte immer zwei Zellen miteinander, wodurch sich die Bezeichnung „Bipolarplatte“ begründet. Da im Rahmen dieser

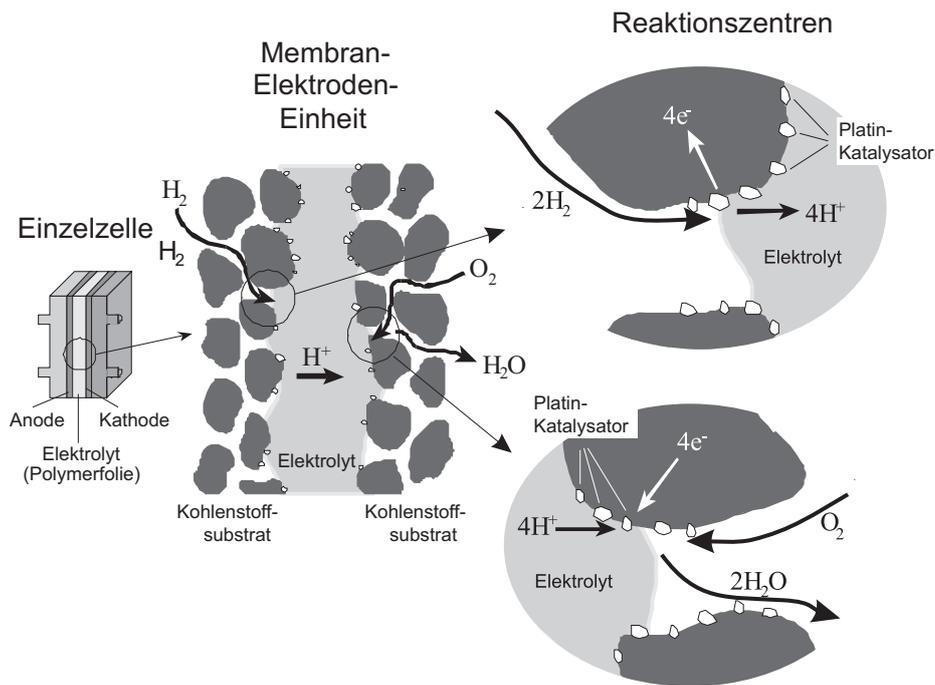


Abbildung 2.3.: Dreiphasengrenze innerhalb einer Brennstoffzellenelektrode

Arbeit verschiedene Katalysatoren getestet werden sollen, wird anstelle eines Stacks eine kleine Einzelzelle verwendet. Details zu dieser Brennstoffzelle sind in Kapitel 7 beschrieben.

2.2.2 Reaktionsgleichungen, Thermodynamik, Wirkungsgrad

An der Anodenseite einer wasserstoff-/sauerstoffbetriebenen PEM-Brennstoffzelle wird der Wasserstoff oxidiert und gibt Elektronen ab. Die H^+ -Ionen werden von der aus Nafion[®] bestehenden Polymerelektrolytmembran auf die Kathodenseite geleitet und bilden dort Wasser. Damit ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:

Anode:



Kathode:



Eine stöchiometrisch betriebene Brennstoffzelle benötigt daher auf zwei Mol Wasserstoff ein Mol Sauerstoff. Damit Reaktionsprodukte und Fremdgase abgeführt werden, werden die Gase durch die Zelle hindurchgeleitet, d.h. man betreibt die Zelle meist mit einem Überschuss an Gas. Auch das Verhältnis zwischen zugeführtem und für die Reaktion verbrauchtem Gas wird gelegentlich als Stöchiometrie bezeichnet.

Thermodynamik

Die Freie Enthalpie G einer chemischen Reaktion ist bei konstantem Druck wie folgt definiert:

$$G = H - TS \quad (2.3)$$

H bezeichnet hierbei die Reaktionsenthalpie, T die Temperatur und S die Entropie des Systems. Die Änderung des Zustands eines Systems (z.B. durch eine chemische Reaktion) wird durch das totale Differenzial ausgedrückt:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (2.4)$$

Die Temperaturunterschiede innerhalb einer Brennstoffzelle können für die Rechnung vernachlässigt werden (d.h. $dT = 0$). Damit ergibt sich die theoretisch erzeugbare Exergie in Form elektrischer Energie wie folgt:

$$\Delta G_0 = -E_{el} = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (2.5)$$

ΔS_0 bezeichnet hier die Reaktionsentropiedifferenz, ΔH_0 die Reaktionsenthalpiedifferenz der beteiligten Stoffe. Diese Werte sind für Standardbedingungen tabelliert. Aus dem Wert der Freien Enthalpiedifferenz kann man nun mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes die Klemmenspannung der idealen verlustfreien Brennstoffzelle bestimmen:

$$\Delta G_0 = -E_e l = -nF U_{rev} \quad (2.6)$$

F stellt die Faraday-Konstante dar. n bezeichnet hier die Anzahl der Elektronen, die pro Molekül umgesetzt werden. Für die Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle erhält man damit unter Standardbedingungen (kondensiertes Wasser) ein ΔG_0 von $-237,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ und damit eine Leerlaufspannung von $1,229 \text{ V}$. Die tatsächliche Klemmenspannung der Brennstoffzelle wird allerdings durch Verluste (sog. Überspannungen) reduziert, welche in einer typischen Kennlinie wie in Bild 2.4 aufgeführt sind.

Der Betrag $T\Delta S_0$ aus Gleichung 2.5 wird als *reversible Wärmetönung* (Reaktionswärme) bezeichnet. Dieser Teil der im Brennstoff gespeicherten Energie wird grundsätzlich als Wärme frei. Die Thermoneutrale Zellspannung U_{th} fällt damit auf die theoretisch maximal erreichbare Spannung U_{rev} ab. Die *Ruhespannungsverluste* ergeben sich aus der nicht ideal reversibel ablaufenden Reaktion. Daher ist an einer realen Zelle maximal die Spannung U_0 messbar. Die *Durchtrittsspannungsverluste* treten bereits bei kleinen Stromdichten auf (bis ca. 100 mA cm^{-2}).

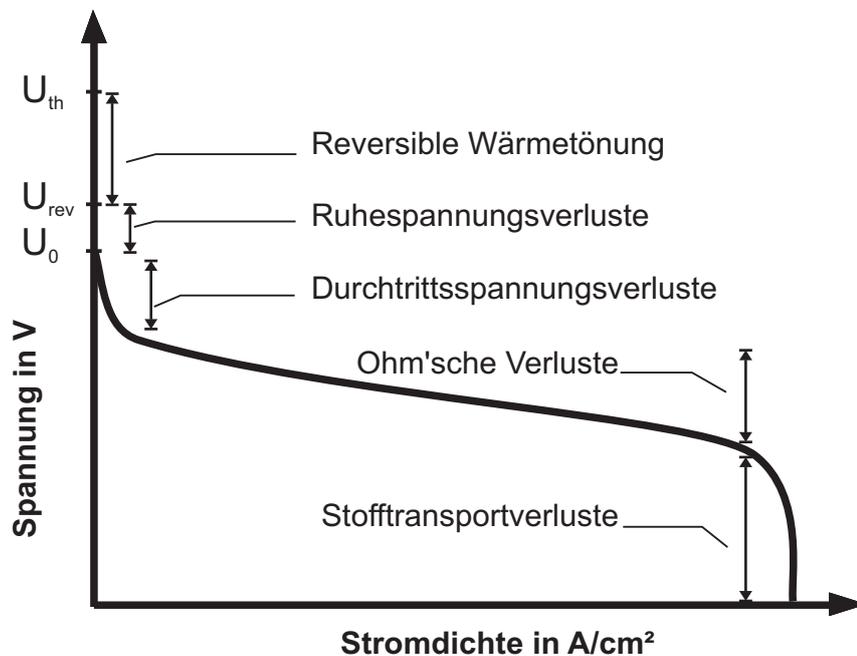


Abbildung 2.4.: Qualitative U/I-Kennlinie einer Brennstoffzelle

Sie werden durch die begrenzte Kinetik der Reaktion hervorgerufen. Den größten Anteil daran hat die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. oxygen reduction reaction, ORR) auf der Kathodenseite. Erst bei höheren Strömen beobachtet man Ohm'sche Verluste. Diese behindern nicht nur in Form von Übergangswiderständen innerhalb der Elektrode bzw. zwischen Elektrode und Gehäuse die Stromleitung sondern ebenso den Weg der positiven Ladungsträger durch den Elektrolyten. Bei einer PEM-Brennstoffzelle kann davon ausgegangen werden, dass die Leitfähigkeit der Elektrode für Elektronen mindestens um den Faktor 10 höher ist als die Ionenleitfähigkeit der Polymer-Elektrolyt-Membran. Bei weiter steigender Stromentnahme erfährt die Kennlinie erneut eine Änderung ihrer Steigung. Dies wird durch *Stofftransportverluste* hervorgerufen und ist auf die endliche Diffusion der Reaktanden zurückzuführen, weil durch die Poren des Elektrodenmaterials nicht genügend Gas an die Reaktionszentren gelangt.

Wirkungsgrad

Die Thermodynamik von Brennstoffzellen unterscheidet sich grundlegend von Verbrennungskraftmaschinen oder Turbinenprozessen. Dies macht sich besonders im theoretisch möglichen Wirkungsgrad bemerkbar. Einstufige Dampf- oder Verbrennungsprozesse sind physikalisch in ihrem Wirkungsgrad durch den Carnot-Prozess begrenzt. Die Effizienz der Energieumwandlung basiert bei diesem auf der Temperaturdifferenz zwischen dem warmen und dem kalten Arbeitsbereich:

$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_{low}}{T_{high}} \quad (2.7)$$

Dagegen sinkt der theoretisch mögliche Wirkungsgrad von Brennstoffzellen linear mit steigender Betriebstemperatur:

$$\eta_{fuelcell} = 1 - T \frac{\Delta S_0}{\Delta H_0} = \frac{\Delta G_0}{\Delta H_0} \quad (2.8)$$

Trägt man den Wirkungsgrad beider Prozesse über der höchsten im Prozess vorkommenden Temperatur auf, so erkennt man in Abbildung 2.5, dass der theoretische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle gerade im Niedertemperaturbereich deutlich über dem des Carnot-Prozesses liegt. Die real erreichbaren Wirkungsgrade von Brennstoffzellen liegen zur Zeit allerdings noch

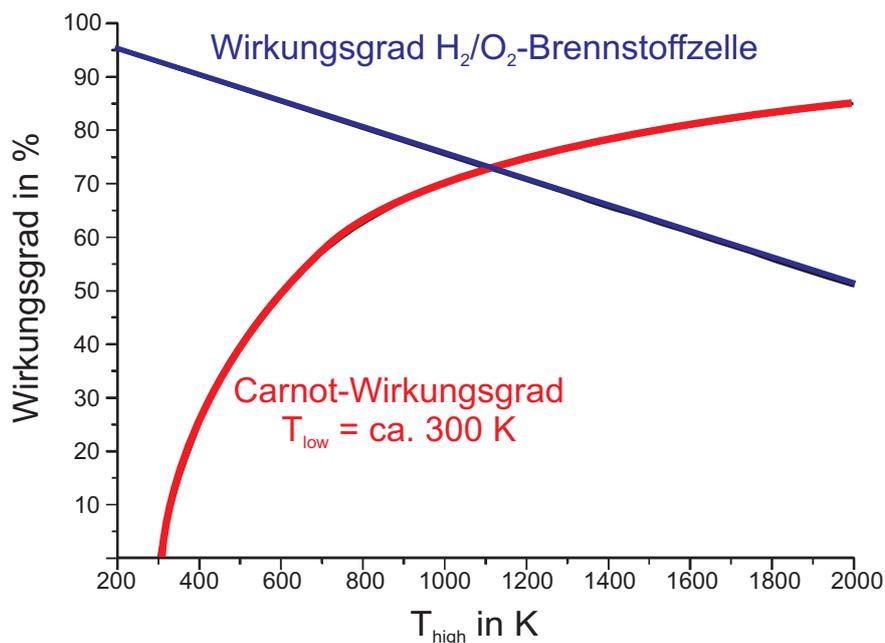


Abbildung 2.5.: Theoretischer Wirkungsgrad - Vergleich Carnot-Prozess und Brennstoffzelle

weit unter dem theoretisch Erreichbaren. Gängig sind Werte von 35 - 60 %. Über die Definition der sog. Heizspannung $\Delta H_R = nFU_{th}$ lässt sich der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle direkt aus der gemessenen Spannung wie folgt ermitteln:

$$\eta = \frac{nFU(i)}{nFU_{Uth}} \quad (2.9)$$

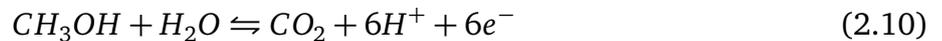
2.2.3 Direkt-Methanol-Betrieb

Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) haben den Vorteil, dass bei ihnen die aufwändige Herstellung und Lagerung von gasförmigem Wasserstoff entfällt. Höhere Kohlenwasserstoffe und Alkohole sind dagegen bei Raumtemperatur flüssig, verfügen über eine sehr hohe Energiedichte und sind einfach herstellbar. Die direkte Umsetzung dieser Stoffe ist jedoch kataly-

tisch bei niedrigen Temperaturen entweder überhaupt nicht oder nur mit geringer Effizienz möglich. Daher wird zum Verarbeiten von höheren Kohlenwasserstoffen in Niedertemperatur-Brennstoffzellen meist ein chemischer Reformier vorgeschaltet, der diese in CO_2 und Wasserstoff zerlegt. Diese zweistufige Reaktion findet nur bei erhöhten Temperaturen (ca. 400°C) statt und ist zudem endotherm, d.h. hier wird eine Energiezufuhr in Form von Wärme notwendig. Dieser hohe technische Aufwand ist gerade bei mobilen Anwendungen unpraktikabel, weshalb man mit der DMFC den direkten Weg der katalytischen Methanolumsetzung bei Raumtemperatur geht.

Anoden- und Kathodenreaktion

Die Oxidation von Methanol an der Anodenseite folgt diesem Summen-Reaktionschema, wobei der Prozess tatsächlich mehrere Zwischenschritte umfasst:



Dies führt zu einem Potential von $\varphi_{\text{revMeOH}}^0 = 0,046 \text{ V}$. Die Anodenreaktion ist identisch mit derjenigen der wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle (vgl. 2.2):



Das hierbei entstehende Potential beträgt $\varphi_{\text{revO}_2}^0 = 1,228 \text{ V}$. Die theoretisch erreichbare Leerlaufspannung ist damit $\varphi_{\text{revO}_2}^0 - \varphi_{\text{revMeOH}}^0 = 1,183 \text{ V}$. Der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad beträgt mit $\Delta G^0 = -702,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta H^0 = -726,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ also $\eta_{\text{MeOH}} = 96,7 \%$. Damit ist der theoretische Wirkungsgrad sogar höher als der der Wasserstoff-Brennstoffzelle. Die kinetischen Hemmungen und der Methanoldurchtritt durch die Membran führen allerdings zu einer deutlich geringeren Effizienz.

Ein Zwischenschritt bei der Oxidation des Methanols ist die Abspaltung von Kohlenmonoxid (CO). Kohlenmonoxid ist als „Katalysatorgift“ bekannt. Kommt es mit Platin in Kontakt, so bildet es starke Adsorbate und inaktiviert damit das katalytisch aktive Zentrum, wodurch die Leistung der Brennstoffzelle stark abnimmt. Erst bei höheren Temperaturen oder bei Sauerstoffzufuhr („Airbleeding“) werden die CO Adsorbate weiter zu CO_2 oxidiert. Aufgrund des Einsatzes von Nafion[®] als Membranmaterial ist eine Temperaturerhöhung über 100°C hinaus nicht sinnvoll, da die Glasstemperatur von Nafion[®] in Abhängigkeit des Wassergehalts bei ca. 130°C liegt und es damit zu Schäden an der Membran kommt. Daher werden im Methanolbetrieb Mischkatalysatoren aus Platin/Ruthenium eingesetzt. Dabei befinden sich Platin und Ruthenium in unmittelbarer Nähe. Ruthenium adsorbiert bereits bei niedrigen Potentialen Sauerstoff- bzw. OH-Gruppen. Diese OH-Gruppen reagieren dann mit dem am Platin haftenden CO zu CO_2 ,

H^+ und e^- . Das gasförmige CO_2 entweicht und das aktive Zentrum des Platinkatalysators steht wieder für Reaktionen zur Verfügung (vgl. [RZ09]).

2.3 Eigenschaften von Nafion

Die Besonderheit von PEM-Brennstoffzellen ist ihre protonenleitende Membran. Sie besteht meist aus Nafion[®], einem protonenleitenden Polymer, das in den späten 1960er Jahren von Walther Grot bei DuPont als eine Modifikation von Teflon entwickelt wurde. Nafion[®] wird in verschiedenen Membrandicken angeboten, gängig sind die unverstärkten Materialien Nafion[®] 115 und 117, die sich hauptsächlich in der Foliendicke (ca. 180 μm) unterscheiden. Dünnscheiben Nafion[®]-Membranen haben Materialstärken von 25-50 μm und tragen die DuPont-Materialbezeichnung NRE212 bzw. NRE211. Daneben wird Nafion[®] auch als Lösung vertrieben. Hier liegt der Stoff in kolloidaler Form in einer Mischung aus aliphatischen Alkoholen vor und wird als Bindemittel für Elektroden verwendet. Eine Sonderform sind Nafion[®]-Pellets, welche als Katalysatoren für Festbett-Reaktoren genutzt werden.

Mechanische Eigenschaften

Selbst dünne Nafion[®]-Membranen (NRE212) besitzen gute mechanische Eigenschaften. So beträgt die Bruchdehnung bis zu 300%, die Zugfestigkeit liegt mit ca. 30 MPa im Bereich von Kunststoffen wie Polyethylen (vgl. [DuP09a]). Die Glasübergangstemperatur liegt im trockenen Zustand bei ca. 110°C und ist stark abhängig vom Feuchtegehalt. Es wurden aber auch schon Anwendungen bei bis zu 190°C durchgeführt. Durch die hygroskopischen Eigenschaften von Nafion[®] ist es schwierig, die Masse genau zu bestimmen, da bereits kleine Änderungen der Luftfeuchte zu einer signifikanten Wasseraufnahme führen. Das Aufquellen der Membran bei Kontakt mit Wasser führt zu Problemen bei der Beschichtung mit wasserbasierenden Suspensionen, weil sich die Membran stark wölbt bzw. einrollt. Umgekehrt kann man den Schrumpfungsprozess beim Trocknen ausnutzen, um die Membran z.B. auf einen Rahmen faltenfrei aufzuspannen. Die hygroskopischen Eigenschaften werden bei Sonderanwendungen wie z.B. Lufttrocknern genutzt.

Stoffdurchlässigkeit

Die Durchlässigkeit für Wasserstoff ist recht gering. Bei einem Überdruck von 50 psi (ca 3,45 bar) beträgt der Wasserstoffdurchtritt 0,01 ml min⁻¹ cm⁻² [DuP09a]. Durch größere Membrandicken wird der Wasserstoffübertritt verringert. Ein Übergang von Brennstoff von der Anoden- auf die Kathodenseite führt dort zur Mischpotentialbildung. Dies setzt die Klemmenspannung der Zelle herab, so dass es zu einer Verminderung des Wirkungsgrades kommt. Besonders bedeutsam ist dieser Vorgang bei der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC), da die Durchlässigkeit der Nafion[®]-Membran für Methanol viel höher ist als für Wasserstoff. Das sog. Methanol-Crossover ist für ca. 10 % der Verluste der DMFC verantwortlich.

2.3.1 Struktur und Protonentransport

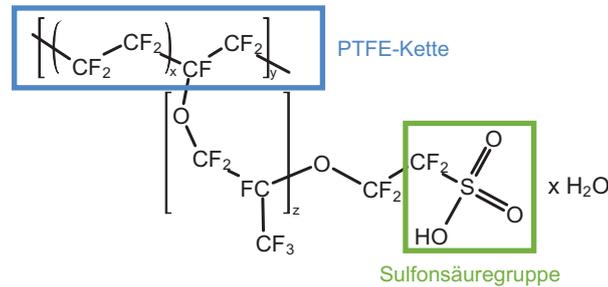


Abbildung 2.6.: Nafion[®]-Strukturformel

Nafion[®] besteht aus einem PTFE (Polytetrafluorethylen)-ähnlichen Gerüst, an das Schwefelsäuregruppen angegliedert wurden (Abbildung 2.6). Aufgrund der stark negativen Polarität der SO_3^- -Gruppe lagern sich dort bevorzugt Wassermoleküle an. Die Länge der TFE-Kette kann variiert werden. Hierdurch unterscheiden sich verschiedene Nafion[®]-Typen von Konkurrenzprodukten, z.B. Flemion[®] der Firma Asahi Kasei. Das Äquivalentgewicht (EW) der Membran gibt an, wieviel Gramm trockenes Polymer auf ein Mol Säure-Endgruppen fällt. Dieses wird durch die Anzahl der TFE-Einheiten des Grundgerüsts pro hydrophiler Seitenkette bestimmt. Nafion[®] mit einem EW von 1100 weist daher durchschnittlich alle 6,5 TFE-Einheiten eine hydrophile Säuregruppe auf. Bei einem höheren Anteil an Säuregruppen steigt die Protonenleitfähigkeit, dafür sinkt allerdings die mechanische Stabilität, da das Polymer dann eine bessere Löslichkeit gegenüber Wasser aufweist. Nafion[®] zeigt ein hygroskopisches Verhalten, d.h. es ist in der Lage, Wasser auch aus der Luftfeuchtigkeit aufzunehmen und einzulagern. Der Wassergehalt λ wird wie folgt definiert (vgl. [And02]):

$$\lambda_{naf} = \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol } SO_3^-} \quad (2.12)$$

Für $\lambda_{naf} = 0 \dots 5$ wird das Wasser vollständig an die Sulfonsäuregruppen gebunden und die Membrandicke bleibt konstant. Für Nafion[®] mit einem EW von 1100 liegt das Maximum der Wasseraufnahme bei $\lambda_{naf} = 22$, was etwa 50 Massenprozent Wasser entspricht (vgl. [DuP09a]). Dabei nimmt die Dicke der Membran um ca. 10 % zu. Die eingelagerten Wassermoleküle werden von der hydrophoben PTFE-Kette abgestoßen und von der SO_3^- -Gruppe angezogen. Daher bilden sich innerhalb des Materials wassergefüllte Kanäle aus (siehe Abb. 2.7). Die Säuregruppen dissoziieren, wenn Wasser in unmittelbarer Nähe ist, d.h. sie spalten ein Proton ab, das sich dann an das Wassermolekül heftet und H_3O^+ bildet. Diese Protonen sind sehr beweglich und können daher an benachbarte Wassermoleküle weitergegeben werden. Weitere Protonen, die durch die Reaktion auf der Anodenseite entstehen, können nun durch die Membran transportiert werden. Die in den Kanälen enthaltenen Wassermoleküle sind ebenfalls beweglich und werden bei hohen Strömen vom Protonenstrom von der Anoden- auf die Kathodenseite transportiert.

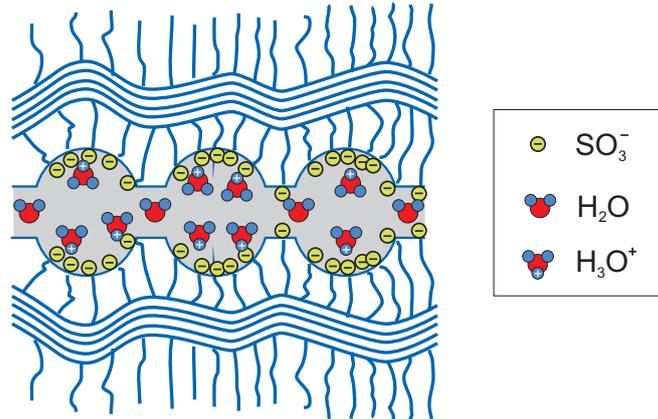


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung eines Nafion®-Kanals [Vat08]

2.4 Eigenschaften der Gasdiffusionslage

Die Gasdiffusionslage ist eine Zwischenschicht zwischen Gehäuse und Elektrode, die mehrere Aufgaben hat:

- Verteilen des über die Gaskanäle zugeführten Gases
- Herstellen einer guten elektrischen Verbindung zur Elektrode auch zwischen den Stegen der Gaskanäle
- Abfuhr des entstehenden Reaktionswassers
- mechanischer Ausgleich des auf die Membran wirkenden Drucks (Feder-Element)

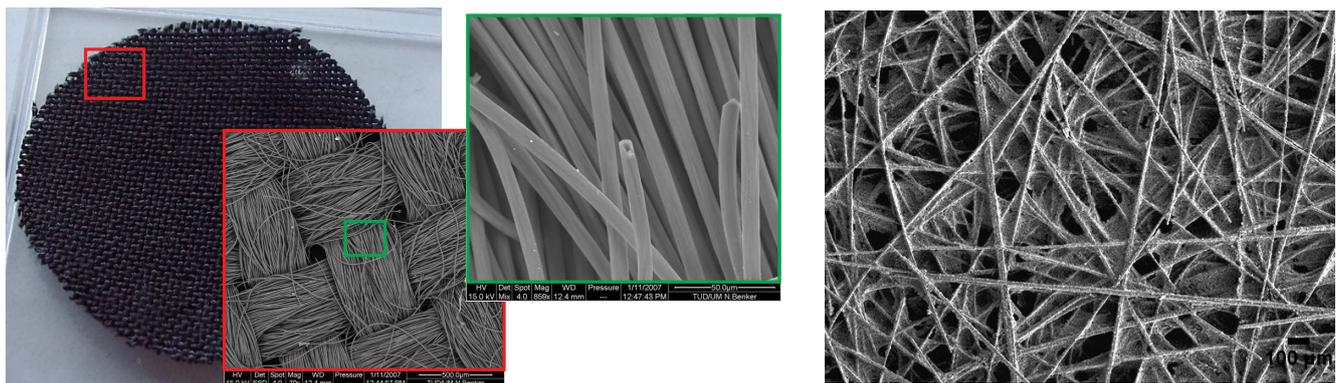


Abbildung 2.8.: GDL-Materialien Carbon Cloth (links) und Toray Paper (rechts)

In der PEM-Brennstoffzelle werden hauptsächlich zwei Typen von Materialien für Gasdiffusionslagen eingesetzt: Ein Gewebe aus Kohlenstoff-Fasern (Carbon Cloth) sowie „Toray Paper“. Toray Paper besteht aus mehreren Lage aus ungeordneten Kohlenstoff-Fasern, die zunächst mit einem Harz verklebt und anschließend karbonisiert wurden. Dies führt zu einer starren und spröden Struktur. Die verwobenen Fasern von Carbon Cloth sind hingegen nicht verklebt, wodurch das

Gewebe weiterhin flexibel bleibt. Um ein Fluten des Materials und damit eine Herabsetzung der Gasdurchlässigkeit zu vermeiden, wird die Gasdiffusionslage meist mit einem variablen Anteil PTFE imprägniert. Speziell Carbon Cloth ist auch mit einer mikroporösen Schicht aus Ruß erhältlich, die den Kontakt des groben Gewebes mit der Elektrode verbessert. Abbildung 2.8 zeigt links eine zugeschnittene Scheibe aus unbeschichtetem Carbon Cloth und SEM-Bilder der Struktur in verschiedenen Auflösungen, sowie rechts eine SEM-Aufnahme von Toray Paper.

2.5 Wassermanagement der PEM-Brennstoffzelle

Die Kontrolle des Wasserhaushalts einer PEM-Brennstoffzelle hat einen großen Einfluss auf deren Leistung, den elektrischen Wirkungsgrad und die Lebensdauer. Wie in [And02] beschrieben ist der Widerstand, den die Nafion[®]-Membran der Bewegung der H⁺-Ionen entgegensetzt, stark von deren Wassergehalt abhängig. Je trockener die Membran ist, desto höher ist der ohm'sche Widerstand. Damit sinkt bei gegebenem Strom der Wirkungsgrad, gleichzeitig steigt die lokale Wärmeentwicklung an. Ohne weitere Ausgleichsvorgänge durch Konvektion oder Diffusion würde es durch die höhere Temperatur zu einem weiteren Austrocknen der Membran kommen. Es handelt sich hierbei also um eine positive und damit potentiell instabile Rückkopplung. Durch die starke Quellung der Membran während der Wasseraufnahme führen Feuchtigkeitsschwankungen auch zu mechanischen Spannungen. Wird eine Membran im feuchten Zustand fest eingebaut, kann sie durch starke Austrocknung schrumpfen. Dabei dünnen sich mechanisch besonders beanspruchte Stellen aus. Durch die Ausdünnung kann es zum Übertritt von Gas auf die gegenüberliegende Seite kommen. Hierdurch sinkt zunächst die Spannung durch Mischpotentialbildung. In der Folge ist auch eine stark exotherme Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff möglich, die am vorhandenen Platinkatalysator gestartet wird. Die hohen Temperaturen führen dann zu einem Schmelzen der Membran und damit zur Zerstörung der Zelle. Große Brennstoffzellenstacks sind daher zwangsläufig auf eine externe Befeuchtung der Brenngase angewiesen. Simulationen haben ergeben, dass eine Brennstoffzelle bereits innerhalb weniger Sekunden mit erhöhtem Membranwiderstand auf den Ausfall der Befeuchtung reagiert [Vat08]. Aber auch ein hoher Wasser-Überschuss innerhalb einer Zelle hat negative Auswirkungen auf die Leistung, da flüssiges Wasser in den Poren der Gasdiffusionsschicht und der Elektrode den Zutritt der Brenngase behindert. Bedingt durch die wesentlich langsamere Diffusion der Reaktionsgase in Wasser erreicht die Zelle dann bereits bei kleinen Stromdichten den diffusionskontrollierten Bereich und die Spannung bricht zusammen. In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Prinzipien des Wassertransports in einer PEM-Brennstoffzelle beschrieben, der Begriff der Benetzung und deren Ursachen erklärt und anschließend Untersuchungsmethoden für das Wasserproblem und mögliche Herangehensweisen diskutiert.

2.5.1 Wassertransport in einer PEM-Brennstoffzelle

Verschiedene Mechanismen sind für den Wassertransport in einer PEM-Brennstoffzelle verantwortlich. Abbildung 2.9 zeigt diese in einer Skizze. Durch die Reaktion auf der Kathodenseite

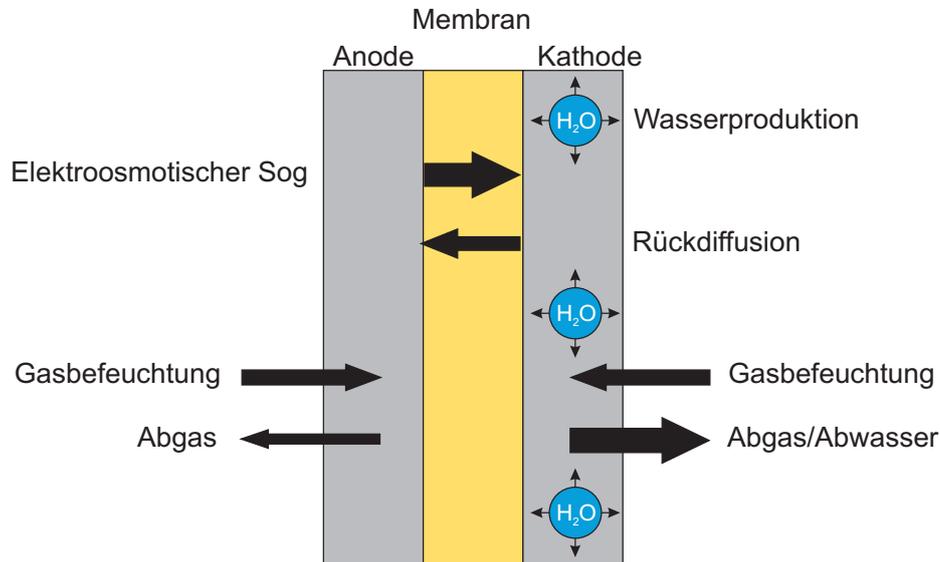


Abbildung 2.9.: Wassertransportmechanismen in der PEM-Brennstoffzelle

wird dort eine dem Strom proportionale Menge an Wasser produziert. Gleichzeitig wird durch den Strom der Protonen von der Anoden- auf die Kathodenseite ein elektroosmotischer Sog erzeugt, der pro transferiertem Proton im Schnitt 1 - 1,4 Wassermoleküle auf die Kathodenseite transportiert [And02]. Durch diese gleichsinnig wirkenden Mechanismen entsteht auf der Kathodenseite ein Wasserüberschuss, während es an der Anode zu einer Verarmung an Wasser kommt. Durch den hierdurch entstehenden Konzentrationsgradienten wird Wasser von der Kathodenseite zur Anodenseite zurücktransportiert. Diese Rückdiffusion reicht jedoch bei hohen Strömen und dicken Membranen nicht aus, um eine hohe Protonenleitung auf der Anodenseite aufrecht zu erhalten. Daher wird zumindest auf der Anodenseite durch eine Befeuchtung der Gase Wasser zugeführt. Überschüssiges Wasser wird als Dampf oder Flüssigkeit an der Kathodenseite mit dem Gasstrom entfernt. Die Kraft, die der Gasstrom hierfür aufbringen muss, ist vom Benetzungsverhalten der verwendeten Materialien gegenüber Wasser abhängig.

2.5.2 Benetzung, Oberflächenspannung und Kapillareffekt

Benetzung beschreibt das Verhalten von Flüssigkeiten bei Kontakt mit Festkörpern. Dies hat bei der Brennstoffzelle besondere Bedeutung, da hier Wasser direkt innerhalb der Elektroden-schicht entsteht. Die Art der Benetzung ist abhängig von der Materialpaarung, der Morphologie der Schichten und ggf. zugesetzten Stoffen (z.B. Tenside), welche die Oberflächenspannung beeinflussen. Um zu beurteilen, ob ein Tropfen sich auf einer Oberfläche ausbreitet, vergleicht

man die Kohäsionskräfte innerhalb des Tropfens mit den Adhäsionskräften gegenüber der Oberfläche. Überwiegen die Adhäsionskräfte, wird sich der Tropfen auf der Oberfläche vollständig ausbreiten, er wird sie vollständig benetzen. Die Benetzung ist auch ausschlaggebend für die Entfernbarekeit der Flüssigkeit. Bei vollständiger Benutzung fließt die Flüssigkeit erst bei starker Neigung der Oberfläche herab, hinterlässt aber trotzdem große Flüssigkeitsreste auf der Oberfläche. Bei keiner oder nur geringer Benetzung fließt ein Tropfen bereits bei kleinster Neigung herab. Die Messung des Kontaktwinkels zwischen einem Flüssigkeitstropfen und (planen) Oberfläche eines homogenen Stoffes gibt Aufschluss über die Benetzbarkeit. Im Fall von Wasser unterscheidet man zwischen (vgl. Abb. 2.10)

- a) hydrophilem Verhalten (vollständige Benetzung)
- b) hydrophobem Verhalten (teilweise Benetzung)
- c) superhydrophobem Verhalten (keine Benetzung)

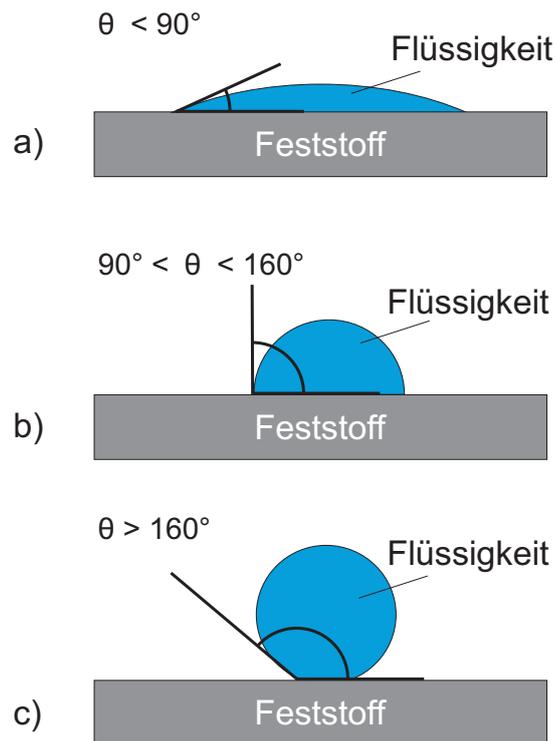


Abbildung 2.10.: Verschiedene Benetzungszustände

Der Kontaktwinkel Θ wird nach Young [You05] über die Verhältnisse der Oberflächenspannung der Flüssigkeit zu der Oberflächenenergie des Feststoffs bestimmt.

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (2.13)$$

Dabei gibt σ_S die freie Oberflächenenergie des Festkörpers an, σ_L die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und σ_{SL} die Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper. Diese Gleichung gilt jedoch nur für chemisch homogene, plane Oberflächen und bezieht die Struktur des Festkörpers nicht mit ein. Diese ist allerdings durchaus relevant: Wasser kann bei extrem hydrophoben glatten Oberflächen Kontaktwinkel von maximal 120° erreichen. Bei zusätzlicher Rauigkeit kann dieser auf über 160° ansteigen. Man spricht in diesem Fall von Superhydrophobie oder dem Lotuseffekt. Die Lotuspflanze besitzt eine nanostrukturierte Oberfläche mit $5\text{-}20\ \mu\text{m}$ hohen Noppen, die $5\text{-}50\ \mu\text{m}$ voneinander entfernt sind. Wassertropfen perlen auf den Blättern der Lotuspflanze perfekt ab. Aufgrund der Noppen ist die Kontaktfläche der Tropfen kleiner als bei glatter Oberfläche. Die Adhäsionskräfte können dadurch wirksam weiter verringert werden. Verantwortlich für Adhäsion, Kohäsion und Oberflächenspannungen sind intermolekulare Kräfte aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen der Elektronenhüllen von den beteiligten Substanzen. Zu den intermolekularen Kräften zählen:

- Van-der-Waals-Kräfte ($0,5 - 5\ \text{kJ mol}^{-1}$)
- Wasserstoffbrückenbindungen ($10\text{-}20\ \text{kJ mol}^{-1}$)
- Ionenbindungen / kovalente Bindungen ($100\text{-}1000\ \text{kJ mol}^{-1}$)

Van-der-Waals-Kräfte wirken zwischen benachbarten Molekülen oder Atomen im Bereich von $0,2$ bis $1\ \text{nm}$. Ihre Wechselwirkungsenergie nimmt mit der sechsten Potenz des Abstands ab. Van-der-Waals-Kräfte sind für viele Adhäsionsphänomene verantwortlich. Einige Klebstoffe nutzen ausschließlich diese Kräfte. Auch das Haftvermögen eines Wassertropfens, der an der Unterseite eines unpolaren Kunststoffrohrs herunter rinnt, kann mit Hilfe von Van-der-Waals-Kräften erklärt werden [Par05].

Wasserstoffbrückenbindungen sind wesentlich stärker als Van-der-Waals-Kräfte. Sie wirken hauptsächlich im Inneren eines Wassertropfens und sind unter anderem für die Oberflächenspannung verantwortlich. Eine gute Tropfenbildung mit geringem Kontaktwinkel erfolgt bei starken Wasserstoffbrückenbindungen und geringer Oberflächenenergie des Feststoffs (z.B. Wasser auf PTFE Fläche).

Kovalente Bindungen spielen beim hydrophoben Effekt keine Rolle, da ihre Bindungsenergie zu groß ist und nicht durch Oberflächenenergien aufgebrochen werden können.

Überträgt man diese Erkenntnisse auf die PEMFC, müsste demnach das Elektrodenmaterial mit stark hydrophoben Substanzen angereichert werden, um den Zugang der Reaktionsgase durch überschüssiges Wasser nicht zu blockieren. Problematisch ist jedoch die Tatsache, dass hydrophobe Materialien wie PTFE elektrisch nicht leitfähig sind und mit zunehmender Konzentration dieser Materialien der elektrische Widerstand der Elektroden steigt. Fraglich ist ebenfalls, ob eine zu starke Hydrophobizität in bestimmten Bereichen der Elektroden eher schädlich als nützlich ist. Auf der mit Katalysatorpartikeln und Kohlenstoff beschichteten MEA sollten zwar

Wassermoleküle den Zugang zum Katalysator nicht blockieren, müssen aber in gewissen Mengen vorhanden sein, um die Protonenleitung zu gewährleisten. Im Bereich der GDL darf Wasser den Weg der Reaktionsgase durch die Poren nicht blockieren, aber es muss dennoch von innen nach außen als auch umgekehrt mit einer hohen Beweglichkeit transferierbar sein. Die hohe Porosität der Elektroden sorgt für weitere Einflussparameter auf den Wasserhaushalt der Zelle. Bisher wurden Modelle angewandt, die den Abtransport und die Tropfenbildung von Wasser auf glatten oder rauen Ebenen untersuchen. Aufgrund der Porosität der Elektroden bestehen diese aus feinsten Kanälen. Hier kommt ein weiteres Phänomen zur Geltung – der Kapillareffekt.

Kapillareffekt

Als Kapillareffekt bezeichnet man die Fähigkeit einer Flüssigkeit, in einem Röhrchen entgegen der Schwerkraft nach oben zu steigen. Abbildung 2.11 veranschaulicht dies. Die Stärke der

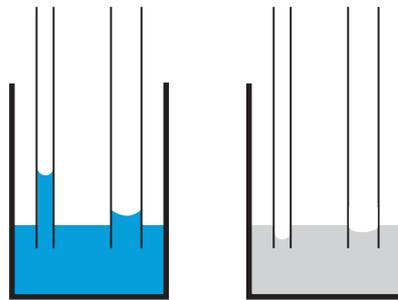


Abbildung 2.11.: Kapillareffekt bei Wasser/Glas (links) und Quecksilber/Glas (rechts)

Ausprägung hängt von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und vom Kontaktwinkel ab. Der Kapillareffekt kann makroskopisch durch ein dünnes Röhrchen, das in eine Flüssigkeit getaucht wird, untersucht werden. Ob die Flüssigkeit in Röhrchen aufsteigt oder herausgedrängt wird hängt vom Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und dem Röhrchenmaterial ab. Durch die der Gravitation entgegenwirkenden Kapillarkräfte steigt Wasser ein Glasröhrchen hoch, weil es Glas gut benetzt und der Kontaktwinkel kleiner 90° ist. Quecksilber dagegen wird herausgedrängt, weil sein Kontaktwinkel zu Glas größer 90° ist. Die Steighöhe der Flüssigkeit wird wie folgt berechnet:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \quad (2.14)$$

Dabei steht ρ für die Dichte der Flüssigkeit, σ für deren Oberflächenspannung und θ für den Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Oberfläche. r beschreibt den Durchmesser des Kapillarröhrchens und g die Erdbeschleunigung. Diese Kapillarkräfte können bei kleinen Kapillaren hohe Steighöhen hervorrufen. So sind bei kleinen Kontaktwinkeln wie z.B. Wasser/Glas und einem Kapillardurchmesser von $1 \mu\text{m}$ Steighöhen von ca. 14 m möglich.

2.5.3 Optimierung des Wasserhaushalts von Elektrode und GDL

Der Kapillareffekt und Wassertransport in der porösen GDL in Abhängigkeit von hydrophoben und hydrophilen Regionen wurde von Sinha [SW08] in einem Modell untersucht. Hier wurde deutlich, dass der Kapillareffekt hinsichtlich des Wassertransports nützlich sein kann. Eine poröse GDL mit zu hoher Anzahl hydrophober Regionen führte im ersten Drittel der Schichtdicke (Bereich der Gaszuführung) zu einer überhöhten Wassersättigung. Eine GDL mit einem ausgeklügelten Verhältnis aus hydrophoben und hydrophilen Regionen führte dagegen zu niedrigeren Wassersättigungen. Erklärt werden konnte das Phänomen mit der Tatsache, dass bei sehr hohen PTFE Beladungen die hydrophobe Wirkung dem Kapillareffekt gerade bei sehr dünnen Kanälen im porösen Material entgegenwirkt. Extrem dünne Kanäle, die bei Anwesenheit einer gewissen Menge an hydrophilen Regionen Wasser transportieren, tragen zu einer verbesserten „Wasserlogistik“ der Zelle bei. Bei zu starker Hydrophobizität wird durch sie ein Wassertransport nicht mehr gewährleistet. Sinha machte ebenfalls darauf aufmerksam, dass ein theoretischer bzw. im Modell ermittelter Optimalzustand der GDL mit heutigen Imprägniermethoden kaum in die Praxis umgesetzt werden kann. Die gezielte Steuerung des Wasserhaushalts wird damit erschwert und erfordert weiteren Forschungs- und Entwicklungsaufwand. Eine optimale Konzeption einer

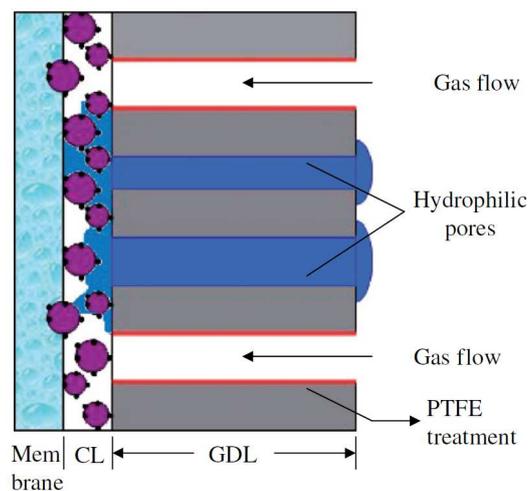


Abbildung 2.12.: Optimale vertikale Strukturierung der GDL nach [SW08]

GDL würde dem Schema in Abb. 2.12 entsprechen. PTFE-behandelte Kanäle und Poren dienen ausschließlich der Gaszufuhr, sind stark hydrophob und müssen wasserfrei sein. Hydrophile Poren und Kanäle nehmen dagegen durch den Kapillareffekt überschüssiges Wasser auf und sollen dadurch ein Fluten der Gaszufüsse in den hydrophoben Kanälen verhindern. Sie würden außerdem eine Art Reservoir darstellen, aus dem benötigtes Wasser in Richtung MEA diffundieren kann, wenn es benötigt wird.

2.5.4 Einfluss externer Befeuchtung

Die optimale Befeuchtung von Wasserstoff und Sauerstoff ist vom Massendurchfluss und der Temperatur abhängig. Die Beziehung zwischen Temperatur der Zelle und dem Trocknungseffekt durch den zugeleiteten Sauerstoff ist stark nichtlinear. Die absolute Feuchte gibt die Masse an Wasserdampf in einem bestimmten Volumen Gas an:

$$a = \frac{m_{\text{Dampf}}}{V_{\text{Gas}}} \quad (2.15)$$

Nach oben wird sie durch die maximale Feuchte begrenzt, die während der Sättigung herrscht. Da diese Masse an Wasserdampf von Temperatur und Druck abhängig ist, hat die absolute Feuchte wenig Aussagekraft. Die relative Feuchte hingegen drückt hingegen aus, wieviel Wasserdampf relativ zur maximalen Wasserdampfmenge enthalten ist. Sie ist das prozentuale Verhältnis zwischen dem momentanen Wasserdampfdruck P_w und dem Sättigungsdampfdruck P_{sat} über einer reinen und ebenen Wasseroberfläche und stark temperaturabhängig:

$$\varphi = \frac{P_w}{P_{\text{sat}}} \cdot 100 \% \quad (2.16)$$

Ist $P_w < P_{\text{sat}}$, so ist die Verdunstungsrate größer als die Kondensationsrate. Innerhalb der Brennstoffzelle wird dann das Gas Wasser aus dem durchströmten Material aufnehmen und damit die Membran trocknen. Ist $P_w > P_{\text{sat}}$, so ist die Kondensationsrate größer als die Verdunstungsrate. Bei einer relativen Feuchte von über 100 % kondensiert das Wasser aus und bildet Tropfen, die die Poren der Elektrodenschicht verstopfen könnten. Durch die starke Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks ist die relative Feuchte direkt an der Zellmembran kaum bestimmbar, weil ja auch durch die Reaktion innerhalb der Zelle Wärme entsteht.

2.5.5 Untersuchungsmethoden für den PEMFC-Wasserhaushalt

Die Entstehung und der Abtransport von Wassertröpfchen durch den Gasstrom in einer PEMFC wurden von Ous et al. [OA07] untersucht. Dabei wurde eine Brennstoffzelle mit einem Plexiglasfenster in einer der Bipolarplatten gebaut und die Tröpfchenbildung auf der porösen GDL mit einer CCD-Kamera untersucht. Die Experimente dieser Arbeit lieferten keinen Einblick in die mikroskopischen Dimensionen des Wasserhaushalts der Zelle im Bereich der MEA, dafür aber Aussagen über die Gefahr von Leistungseinbrüchen in Abhängigkeit der Befeuchtung. Es zeigte sich, dass Tropfen bevorzugt in den geraden Bereichen der Gaskanäle entstehen und weniger innerhalb der Kurven. Große Tropfen konnten aufgrund der geringeren Oberflächenspannung

und des größeren Luftwiderstands leichter vom durchströmenden Gas entfernt werden. Die wichtigste Erkenntnis bestand in der Tatsache, dass ein stabiler Betrieb der Brennstoffzelle mit hohen Leistungen, gleichgültig welche Gasgeschwindigkeiten in den Kanälen herrschen, nur bei ausreichender externer Befeuchtung möglich sind. Waren die zugeführten Gase zu trocken und deren Durchflussraten hoch, brach die Stromdichte um bis zu 50 % ein. Aus den Versuchsergebnissen lässt sich ableiten, dass die Kanäle des Gasverteilers keine geraden Strecken aufweisen sollten, sondern gleichmäßige Windungen mit konstanten Biegeradien, damit Wassertröpfchen gleichmäßig entstehen. Dies ist bei dem verwendeten seriell-mäanderförmigen Flowfield der Fall. Des Weiteren sollte die Zelle mit hohem Gasdurchfluss betrieben werden, um ein Fluten zu verhindern. Die Gase müssen extern befeuchtet werden, um ein Austrocknen zu verhindern und stabilen Betrieb zu gewährleisten.

Theodorakakos et al. [TOG⁺06] untersuchten die Dynamik von Wassertröpfchen, die von einer porösen Oberfläche mit Hilfe eines Luftstroms entfernt werden, sowohl numerisch als auch experimentell im Detail. Die poröse Oberfläche entsprach dabei den Materialeigenschaften einer typischen GDL. Auch hier zeigte sich, dass Wasser auf dieser Oberfläche dazu neigt, keinen geschlossenen Film sondern Tröpfchen zu bilden. Die Forscher stützten sich bei ihrer Arbeit auf statische (kein Luftstrom) und dynamische Kontaktwinkelmessungen (Kanal luftdurchströmt). Es zeigte sich, dass sich auf dem Material bei steigender Tröpfchengröße trotz höherer Gewichtskraft der Kontaktwinkel langsam vergrößerte. Größere Kontaktwinkel sind Kennzeichen für eine geringere Kontaktfläche zwischen Tropfen und GDL. Eine geringere Kontaktfläche bedeutet geringere Adhäsionskräfte. Die wichtigste Erkenntnis bestand bei den Versuchen darin, dass ein Wassertropfen, der gleichzeitigen Kontakt zu mehreren Oberflächen hat, sich zu der Oberfläche mit der geringeren Adhäsionskraft bewegt - sogar bei Abwesenheit eines Luftstroms. Dieses Verhalten sorgt im Strömungskanal für eine bessere Beweglichkeit des Tropfens und damit für eine schnellere Entfernung von der Oberfläche durch den Luftstrom. Aufgrund der Porosität der GDL haften Wassertröpfchen meistens in Kuhlen. Dort haben sie Kontakt zur Bodenfläche der Kuhle als auch zu den Seitenwänden, die geringere Adhäsionskräfte aufweisen. Die Porosität der GDL fördert demnach die Beweglichkeit und den Abtransport des Wassers. Hartnig et al. [HMK⁺08] beschreiben ein Visualisierungsverfahren mit Hilfe von Neutronenstrahlung. Diese durchdringt Metall und Kohlenstoff, wird aber von Wasser beeinflusst. Daher kann Wasser im laufenden Betrieb sichtbar gemacht werden. Die Auflösung der Methode ist allerdings nicht hoch genug, um die Wasserentstehung auf der Kathodenseite in der Elektrodenschicht direkt zu beobachten. Durch Segmentierung der aktiven Elektrodenfläche kann aber recht genau ein Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Stromdichte beobachtet werden.

2.6 Auswirkung von Parameteränderungen

Neben der Verteilung und Aktivität des Katalysators wird die Leistungsfähigkeit einer PEM-Brennstoffzelle durch eine ganze Reihe weiterer Faktoren bestimmt. Insbesondere die in Abbildung 2.3 vorgestellte Dreiphasengrenze spielt hierbei eine wichtige Rolle. Danach müssen an möglichst vielen Katalysatorpartikeln jederzeit folgende Bedingungen gegeben sein:

1. gute Diffusion der Reaktionsgase
2. elektrisch gut leitfähige Verbindung zur Gasdiffusionslage
3. gut protonenleitende Brücke zum Membranmaterial
4. hohe mechanische Stabilität

MEA-Eigenschaften	Parameter						
	PTFE-Gehalt	Nafion-Gehalt	Elektroden Dicke	Elektrodenporosität	Membrandicke	Befeuchtung	Anpressdruck
Gasdiffusion	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
elektrische Leitfähigkeit	-1	-1	-1	0	0	0	1
Protonenleitfähigkeit	-1	1	-1	0	-1	1	1
mechanische Stabilität	0	1	0	-1	1	0	0

Abbildung 2.13.: Korrelationen zwischen Eigenschaften und Herstellungsparametern

Jede dieser Eigenschaften wird durch die Herstellungsweise der Elektrode sowie Materialzuschläge und die Bedingungen während des Tests der Brennstoffzelle beeinflusst. Eine Übersicht über die Korrelationen zeigt die in 2.13 abgebildete Tabelle. Die hier angegebenen Korrelationen beruhen auf Abschätzungen und sind jeweils nur als grobe Richtwerte zu verstehen. 0 (gelb) bedeutet hier: schwache oder keine Korrelation, 1 (grün): positive Korrelation, d.h. bei einer Erhöhung des Parameters erhöht sich auch die links angegebene Eigenschaft. -1 (rot): negative Korrelation, eine Erhöhung des Parameters hat eine Verringerung/Verschlechterung der Eigenschaft zur Folge. Die Bewertung erfolgt ohne Gewichtung.

PTFE-Gehalt

PTFE (Handelsname Teflon[®]) ist ein Fluorpolymer und weist als annähernd inertes Material stark hydrophobe und lipophobe Eigenschaften auf. In der Brennstoffzellen-Elektrode ist man bestrebt, überschüssiges flüssiges Wasser schnell aus der Reaktionszone zu entfernen, da das

Wasser ansonsten die Poren der Elektrode blockiert und damit den Zutritt der Reaktionsgase hemmt. Ein geringer Zusatz einer PTFE-Suspension zum Elektrodenmaterial führt daher zu einer größeren Hydrophobizität der Elektrode. Da PTFE aber weder protonen- noch elektronenleitend ist, ist anzunehmen, dass es die Protonen- und Elektronenleitung der Elektroden-schicht negativ beeinflusst.

Nafion-Gehalt

Durch den Zusatz von flüssiger Nafion[®]-Lösung zum Elektrodenmaterial wird die Stabilität der Elektroden-schicht erhöht, da Nafion[®] wie ein Bindemittel wirkt. Die Protonenleitfähigkeit wird hierdurch erhöht, während angenommen werden kann, dass sich ein zu hoher Gehalt negativ auf die Porösität und die elektrische Leitfähigkeit auswirkt.

Elektroden-dicke

Wird die Elektroden-dicke erhöht, so kann man annehmen, dass sich die Wege für Elektronen, Protonen und Brenngase erhöhen. Setzt man einen linearen Zusammenhang voraus, erhöht sich damit der Widerstand gegen Bewegungen dieser Teilchen, was sich negativ auf Gasdiffusion, elektrische Leitfähigkeit und Protonenleitfähigkeit auswirken dürfte. Über die mechanische Stabilität kann keine Aussage getroffen werden.

Elektroden-porösität

Eine Erhöhung der Elektroden-porösität sollte einen positiven Einfluss auf die Gasdiffusion innerhalb der Elektrode haben. Im Allgemeinen weist ein poröseres Material eine geringere mechanische Stabilität auf, daher die negative Korrelation zu dieser Eigenschaft. Über die elektrische Leitfähigkeit und Protonenleitfähigkeit können keine Aussagen getroffen werden.

Membrandicke

Verstärkt man die Nafion[®]-Membran, so folgt daraus, dass die Wege der Protonen von der Anoden- zur Kathodenseite länger werden. Damit verringert sich bei gleichbleibendem spezifischen ohmschen Widerstand die Protonenleitfähigkeit. Da die Membran keine Elektronen leitet, hat eine Erhöhung der Dicke keine Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit. Die mechanische Stabilität erhöht sich, der Wasserstoffübergang von der Anode zur Kathode wird sich verringern.

Befeuchtung und Anpressdruck

Diese Parameter werden während des Brennstoffzellenbetriebs im Messtand gesetzt. Eine Erhöhung der Befeuchtung bewirkt eine Absenkung des ohmschen Widerstands der Nafion[®]-Membran gegen Protonenleitung und erhöht daher die Leitfähigkeit, könnte allerdings durch die Bildung von flüssigem Wasser in der Elektrode den Gaszutritt behindern. Elektrische Leitfähigkeit und mechanische Stabilität werden nicht beeinflusst. Der Anpressdruck des Gehäuses auf die Membran sollte durch die Kompression des Materials Übergangswiderstände verringern

und daher die Leitfähigkeiten erhöhen. Durch starkes Anpressen kann aber das poröse Material der Elektrode kollabieren und damit den Querschnitt für das zuströmende Gas verringern.

Die Tabelle in Abbildung 2.13 zeigt auf, dass zwischen den Parametern ein Kompromiss gefunden werden muss und es nicht ausreicht, einen Parameter hinsichtlich einer bestimmten Eigenschaft zu optimieren. Der Versuch, das Optimum eines Parameterwerts zu bestimmen, setzt voraus, dass während der Variation des Parameters alle übrigen Parameter konstant gehalten werden können bzw. mit genügender Genauigkeit messbar sind. Bedingt durch die manuelle Herstellung der Elektrodenschicht und unvermeidbare Abweichungen bei der Gasbefeuchtung im Messstand ist die Konstanzhaltung aller Parameter nur schwer möglich. Eine deutliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit setzt hochwertiges und teures Equipment voraus.

3 Kohlenstoff-Nanoröhrchen

3.1 Modifikationen des Kohlenstoffs

Kohlenstoff unterscheidet sich als Element der 4. Hauptgruppe von seinen Nachbarn im Periodensystem dadurch, dass er nicht nur ein sp^3 -gebundenes Gitter aufbauen kann (Diamant), sondern ebenso ein zweidimensionales Gitter aus sp^2 -Bindungen (Graphit/Graphen). Die Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Stoffe könnten nicht größer sein: Diamant ist der härteste aller bekannten Stoffe, ein Nichtleiter, optisch transparent. Dagegen sind die Schichten von Graphit nur durch schwache van-der-Waals-Kräfte untereinander verbunden und somit leicht gegeneinander verschiebbar. Graphit ist für sichtbares Licht intransparent und elektrisch leitfähig. Eine fast perfekte Form des Graphits stellt HOPG dar (highly oriented pyrolytic graphite). Es handelt sich hierbei um ein silbrig-glänzendes Material, das man an den einzelnen Graphitschichten leicht spalten kann. Werden diese Graphitschichten zu einer Kugel verbunden, erhält man die sog. Fullerene oder auch Buckyballs. Diese sind nach dem Architekten Richard Buckminster Fuller benannt, da deren Form an ein von ihm entworfenes Kugeldach erinnert. Die Anzahl der Kohlenstoffatome gibt deren Größe vor (C₆₀, C₇₀, C₅₄₀). Der in Ruß vorkommende Kohlenstoff liegt dagegen meist als amorpher Kohlenstoff vor; er verfügt über keine Fernordnung. Abbildung 3.1 zeigt beispielhaft einige Allotrope des Kohlenstoffs.

1991 entdeckte Iijima [Iij91] bei NEC (Japan) während der Herstellung von Fullerenen langgestreckte zylinderförmige Strukturen aus Kohlenstoff. Es handelte sich um die erste Beobachtung von Multi Wall Carbon Nanotubes. Zwei Jahre später wurden auch Single Wall Carbon Nanotubes gefunden. Seitdem arbeiten sehr viele Forschergruppen an der Erforschung der Eigenschaften und der Anwendung dieses interessanten Materials. Eine Google-Suche liefert im März 2010 2,4 Millionen Treffer zum Suchwort „Carbon Nanotubes“. Das Standardwerk „Physical properties of carbon Nanotubes“ von R. Saito, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus [RSD03] wurde inzwischen ca. 3100 mal zitiert (Google Scholar-Recherche März 2010).

3.2 Aufbau und Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren (engl. Carbon Nanotubes, CNT) existieren in zwei verschiedenen Modifikationen: Single Wall Carbon Nanotubes (SWNT), die aus nur einer Röhre bestehen, und Multi Wall Carbon Nanotubes (MWNT), welche aus mehreren geschachtelten SWNTs bestehen. Daneben existieren noch Mischformen mit Endkappen aus fullerenartigen Strukturen und sog.

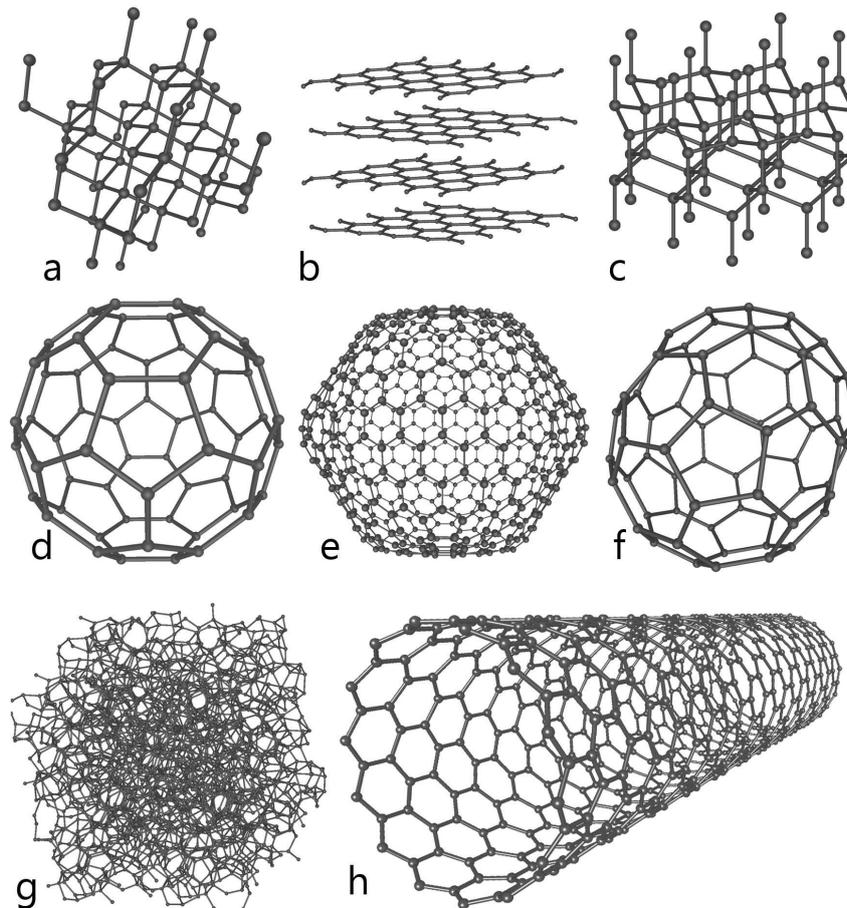


Abbildung 3.1.: Allotrope des Kohlenstoffs: a) Diamand, b) Graphit, c) Lonsdaleit, d)-f) Fullerene, g) amorpher Kohlenstoff, h) Kohlenstoffnanoröhre [Mic06]

Nanobuds mit fullerenartigen Ausstülpungen an der Seitenwand. Zum Verständnis der Struktur von Carbon Nanotubes denkt man sich eine zweidimensionale Graphen-Ebene aus sechseckigen Kohlenstoffverbindungen. In dieser werden zwei Vektoren definiert, die nicht orthogonal zueinander stehen. Diese haben die Länge $\sqrt{3}a$, wobei a die Bindungslänge der C=C-Verbindung darstellt (1,44 Å). Eine Kohlenstoffnanoröhre wird durch den chiralen Vektor $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ beschrieben. Dieser steht senkrecht zur Achse der Nanoröhre. Dabei bezeichnen \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Gittervektoren des Graphitgitters; m und n sind ganze Zahlen. Die Länge des chiralen Vektors bestimmt dabei den Umfang der Nanotube und damit ihren Durchmesser. Durch „Aufrollen“ der Graphen-Ebene wird die Röhrenstruktur erzeugt. Abbildung 3.2 (nach [OHL02]) verdeutlicht dies. Tubes mit $n = m$ werden als *armchair* bezeichnet; ist $m = 0$, so wird der entsprechende Typ *zigzag* genannt. In Abbildung 3.3 sind Schemazeichnungen für Zigzag- und Armchair-SWNTs zu sehen. Alle anderen Kombinationen dazwischen (Winkelspanne ca. 30°) werden chiral genannt. Der Durchmesser von CNTs beträgt minimal 0,7 nm (SWNT); MWNTs haben einen Durchmesser zwischen 40 und 100 nm. Ihre Länge beträgt je nach Herstellungsverfahren einige μm bis cm. Daraus resultiert ein extrem hohes Aspektverhältnis (Länge/Durchmesser), welches in dieser Form mit keinem anderen Material erreichbar ist.

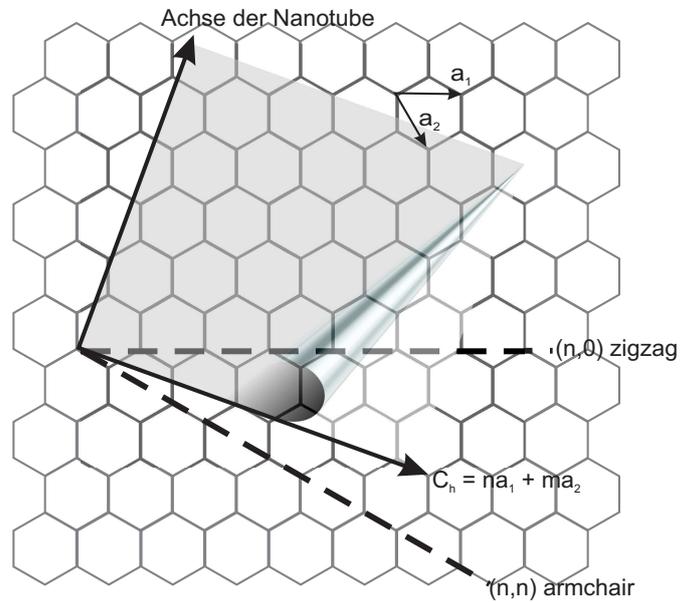


Abbildung 3.2.: „Aufrollwinkel“ der Carbon Nanotubes

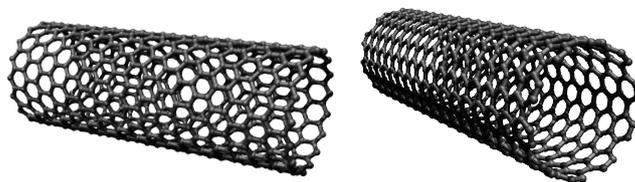


Abbildung 3.3.: Zigzag-SWNT (links) und Armchair-SWNT (rechts)

Elektrische Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit eines Stoffes wird von dessen Elektronenkonfiguration beeinflusst. Isolatoren und Halbleiter weisen eine Bandlücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband auf. Durch Energiezufuhr (thermisch oder optisch) wird das Valenzband in Richtung des Leitungsbands verschoben. Erreichen Elektronen nur durch diese Verschiebung das Leitungsband, so spricht man von einem Halbleiter. Ein metallischer Leiter zeigt dagegen auch bei niedrigen Temperaturen eine sehr gute Leitfähigkeit, da sich das Valenz- und das Leitungsband immer überlappen.

Ideale Graphitschichten sind aus sechseckigen Kohlenstoffringen aufgebaut, die jeweils nur drei der vier möglichen Bindungen des Kohlenstoffatoms nutzen. Das vierte Elektron des Kohlenstoffs ist innerhalb dieser Schicht frei beweglich. Damit kommt es bei idealem Graphit zu einer Anisotropie der Elektronenleitung: Entlang einer Graphit-Ebene zeigt idealer Graphit eine sehr gute Leitfähigkeit, senkrecht wirkt er als Isolator. Da in kommerziell erhältlichem Graphit die einzelnen Schichten eher zufällig angeordnet sind, ist diese Anisotropie nicht sichtbar und äußert sich in einer im Vergleich zu Metallen eher schlechten Leitfähigkeit. Carbon Nanotubes weisen eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit auf, wobei diese stark von den Parametern n und m abhängig ist. Man unterscheidet zwischen metallisch leitfähigen und halbleitenden CNTs. Die Bedingung für metallisch leitende CNTs lautet:

$$\frac{m - n}{3} = k \in \mathbb{Z}$$

Armchair-SWNTs sind damit immer metallisch leitend. Es ist momentan noch nicht möglich, bereits im Produktionsprozess den Typ der Nanotubes zu bestimmen. Allerdings kann man metallische und halbleitende SWNTs durch Elektrophorese voneinander trennen, siehe Krupke et al. ([KHLK03]).

Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Carbon Nanotubes sind sehr bemerkenswert. So wurde z.B. eine Zugfestigkeit von bis zu 63 GPa beobachtet [YLD⁺00]. Damit ist das Dichte/Zugfähigkeitsverhältnis ca. um den Faktor 180 höher als das von Stahl. Diese Werte sind jedoch theoretischer Art, da sie nur im mikroskopischen Maßstab gelten und an Bündeln von wenigen CNTs gemessen wurden. Skaleneffekte sind hier nicht linear, da mit steigender Länge der CNTs die Wahrscheinlichkeit für Defektstellen in der Struktur steigt und die mechanischen Eigenschaften hiervon beeinträchtigt werden.

3.2.1 Herstellung

CNTs wurden ursprünglich während der Lichtbogensynthese von Fullerenen entdeckt. Die „Arc Discharge“ genannte Methode wird daher auch immer noch zur Herstellung von CNTs verwendet. Neben diesem Verfahren sind CNTs auch erfolgreich mit dem Laser Ablation-Verfahren erzeugt worden. Besondere Aufmerksamkeit verdient aber aufgrund der leichten Skalierbarkeit das CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition), bei dem die CNTs durch Reaktionen von kohlenstoffhaltigem Trägergas mit Katalysatoren in einer Gasphase hergestellt werden. Es ist mittlerweile möglich, den Typ der CNTs (MWNT, SWNT) durch Auswahl der Reaktionsparameter der CVD relativ gut zu bestimmen und auch größere Mengen (im kg-Maßstab) wirtschaftlich und mit großer Reinheit herzustellen.

Lichtbogensynthese

Bei der Lichtbogensynthese wird wie beim Laser-Ablation-Verfahren ein Graphitblock durch Energieeintrag in die Nähe seiner Schmelztemperatur unter Schutzgas lokal erhitzt. Bei der Lichtbogensynthese geschieht dies, indem zwischen zwei Graphitelektroden in einer Helium-Atmosphäre bei vermindertem Druck ein Lichtbogen gezündet wird. Durch den Luftspalt von ca. 1-2 mm zwischen den Elektroden fließt dann ein Strom von 80-100 A. Dadurch kommt es zum Verdampfen des Kohlenstoffs auf der Anode, der sich dann auf der Kathode unter Anwesenheit von metallischen Katalysatorpartikeln niederschlägt. In der inneren Region der Kathode entstehen dann SWNTs, in den äußeren Regionen Ruß, Fullerene und sonstige Kohlenstoff-Nanopartikel. Als Katalysatormaterial wurde von Journet et. al [JMB⁺97] Ni-Y verwendet, um SNWTs mit hoher Ausbeute (<90 %) zu produzieren.

Laser-Ablation

Beim Laser-Ablation-Verfahren wird ein Nd:YAG-Laserstrahl auf einen Graphitblock gerichtet. Der verdampfende Kohlenstoff wird von einem Inertgasstrom (Argon) zu einem wassergekühlten Kupferstück geleitet, auf dem dann die MWNTs aufwachsen. Dieses Verfahren bedingt einen hohen technischen Aufwand und wird daher nicht zur Massenproduktion von CNTs verwendet.

CNTs aus der Gasphasenabscheidung

Bei der Abscheidung der CNTs aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition) wird ein Kohlenwasserstoff (Acetylen, Methan, Ethan, Alkohole) mit einem Trägergas (Edelgase oder Wasserstoff) gemischt und in einen beheizten Reaktor eingeleitet. Der für das Wachstum der CNTs notwendige Precursor wird in Form von organometallischen Komplexen direkt dem kohlenstoffhaltigen Gas zugegeben. Alternativ kann der Katalysator auch in einem vorhergehenden Schritt auf einem Substrat (z.B. Si, SiO₂) abgeschieden werden. Bei erhöhter Temperatur (500-1000°C bei thermischer CVD) und ggf. verringertem Druck bilden sich an den Katalysatorpartikeln dann CNTs. Man unterscheidet zwischen thermisch induzierter Gasphasenabscheidung und

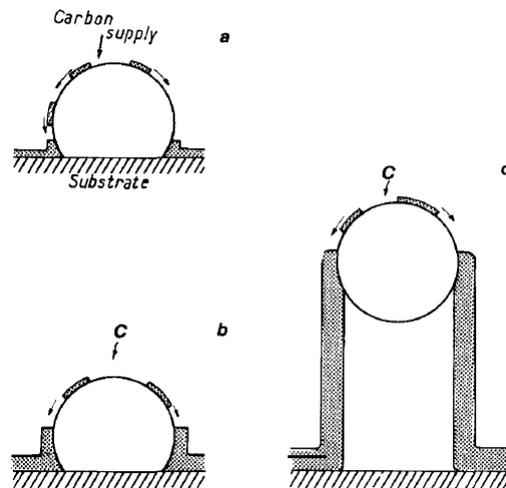


Abbildung 3.4.: Schema der Bildung von Carbon Nanofibres an Katalysatorpartikeln

plasmaunterstützter CVD (PECVD). Die Erzeugung des Plasmas erfolgt hierbei durch Gleichstrom (DC-PECVD), Mittelfrequenz-Wechselstrom (RF-PECVD) bzw. Mikrowellen (M-PECVD) oder durch induktive Kopplung (IC-PEVC). PECVD-Verfahren haben den Vorteil, dass der für die Zersetzung des Kohlenwasserstoffs notwendige Energieeintrag durch Elektronen-Stoßprozesse erfolgt und somit wesentlich niedrigere Temperaturen möglich sind. Damit ist es möglich, CNTs auch auf temperaturempfindlichen Substraten aufwachsen zu lassen. Zudem erlaubt PECVD aufgrund der elektrostatischen Kräfte im Plasma das gerichtete Wachstum von CNTs („aligned CNTs“) [Wir06]. Dazu wird eine dünne Schicht des Katalysators (z.B. Fe, Y, Ni, Co) durch Sputtern oder Beschichtung mit Metaldampf auf das Substrat aufgetragen. Durch Sintern im Vakuum unterhalb des Schmelzpunkts zerfällt die Schicht in kleine „Inseln“. Werden diese Katalysatorpartikel nun in den CNT-Reaktor gebracht, so findet an ihrer Oberfläche eine katalytische Reaktion mit dem kohlenstoffhaltigen Gas statt. Der hierbei freiwerdende Kohlenstoff diffundiert durch das Partikel und kristallisiert dann in einer stabilen Graphit-Schicht an den Seiten aus (Abbildung 3.4 aus Oberlin et. al., [OEK76]). Daher bestimmt die Größe des Katalysatorpartikels den Durchmesser der entstehenden Nanotube. Je nach Adhäsion zwischen Katalysatorpartikel und Substrat verbleibt der Metallcluster entweder auf dem Substrat und die Nanotube wird nach oben geschoben, oder der Katalysator hebt sich vom Substrat ab, wodurch die Nanotube nur an ihrer Spitze wächst. Helveg et al. [HLS⁺04] konnten diesen Prozess beobachten, indem sie das Wachstum einer MWNT im TEM beobachteten (siehe Abbildung 3.5). Der weiße Skalierungsbalken auf Bild a hat eine Länge von 5 nm. Man erkennt, dass das Nickel-Teilchen in a zunächst das gesamte Innere der Nanotube ausfüllt und am oberen Ende herausragt, welches verdickt ist. Über b-g kommt es zu einer Verjüngung des Querschnitts, bis sich das Nickelteilchen schließlich vom Substrat ablöst und sich dann komplett an der Spitze der Nanotube befindet. Die Bilder wurden im Abstand von 2 s aufgenommen. Nach [BB78] endet das Wachstum der Faser oder Röhre, wenn der Katalysator inaktiv wird. Dies kann z.B. dadurch

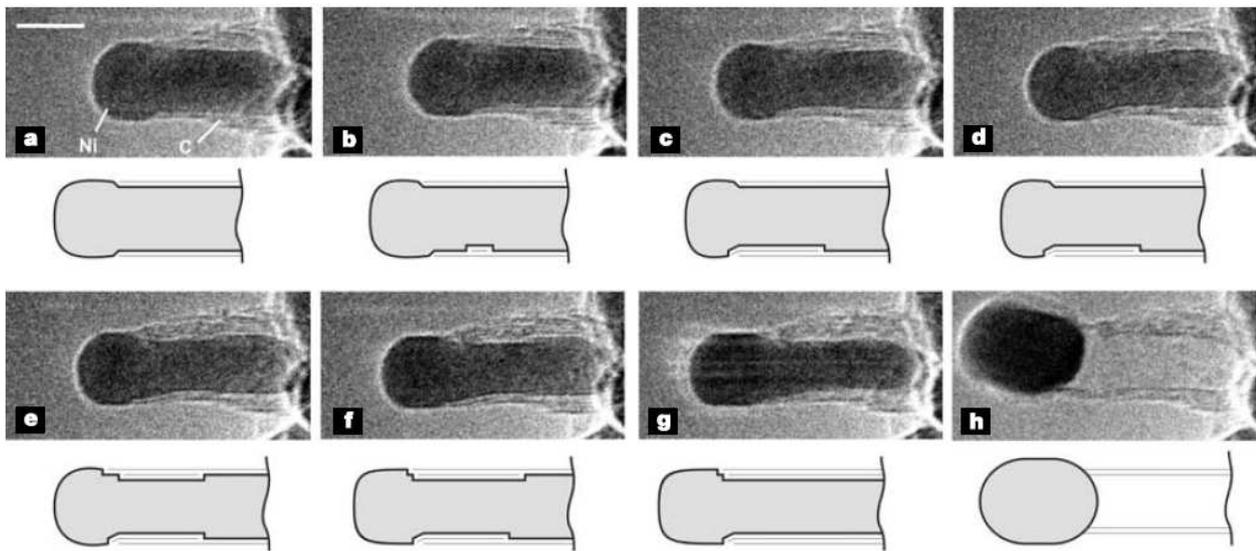


Abbildung 3.5.: In situ TEM-Aufnahmen vom Wachstum einer MWNT [HLS⁺04]

geschehen, dass die Oberfläche des Katalysatorpartikels durch amorphem Kohlenstoff blockiert wird und somit der Gaszutritt erschwert wird. Es bilden sich dann zwiebelartige Schalen aus Kohlenstoff um das Katalysatorpartikel, so dass das darin befindliche Metall selbst die Reinigung von CNTs mittels Säure übersteht.

Kontinuierliche Herstellung von CNTs

Durch die Entwicklung von kontinuierlichen Wachstumsverfahren aus der Gasphase heraus ist es auch möglich, Fäden und Seile auf Basis von MNWTs herzustellen. Hierbei wird der zum Aufwachsen notwendige Katalysator in Form einer metallorganischen Verbindung (z.B. Ferrocen) dem Gasstrom zugegeben. Im Reaktor zerfällt die organische Verbindung aufgrund der hohen Temperaturen. An den feinverteilten Metallclustern bilden sich dann aus dem kohlenstoffhaltigen Gas die CNTs in ungeordneter Form. Diese können dann am Boden des nach unten offenen Reaktors kontinuierlich entnommen werden. Dieser Faden aus gebündelten Carbon Nanotubes weist eine hohe Flexibilität auf. So ist es möglich, wie in Abbildung 3.6 zu sehen, diese „Seile“ zu verknoten, ohne dass diese brechen.

3.2.2 Charakterisierung

Zur Charakterisierung von Carbon Nanotubes können eine Vielzahl von Methoden herangezogen werden. Zur Kontrolle des Herstellungsprozesses ist es notwendig, die Reinheit und die Art (SWNT, MWNT) der hergestellten CNTs zu kennen. Von besonderem Interesse sind der Gehalt an amorphem Kohlenstoff und die Menge metallischer Katalysatorrückstände. Letztere kann gut mittels Thermogravimetrischer Analyse (siehe 4.1.7) bestimmt werden. Hierbei wird die Probe unter Sauerstoffeinfluss langsam erhitzt und die Massenabnahme gemessen. Der nach Erhit-

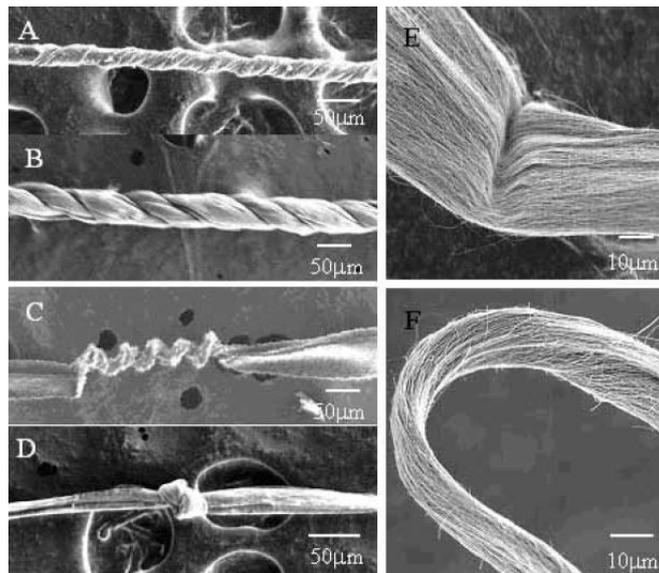


Abbildung 3.6.: Flexibilität von CNTs [Rob08]

zung auf ca. 1000°C verbleibende Rückstand gibt dann den Metallgehalt an. Diese Methode wurde genutzt, um Angaben des Herstellers bezüglich des Metallgehalts der CNTs zu verifizieren (siehe Abschnitt 8.1). Die Bestimmung des Gehalts an amorphem Kohlenstoff ist etwas schwieriger. Dresselhaus et al. [DDJ⁺02] zeigten in ihrer umfangreichen Arbeit, dass sich die Raman-Spektroskopie (siehe 4.1.5) gut eignet, um das Verhältnis zwischen amorphen Anteilen und kristallinen graphitartigen Strukturen zu bestimmen. Diese Methode wurde auch vom Hersteller der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Elicarb[®]-CNTs genutzt, um deren Reinheit zu bestimmen (siehe [Rob08]).

Neben den hier genannten Methoden kann auch die Oberfläche von CNTs durch die Messung der Stickstoffabsorption bei niedrigen Temperaturen mittels BET (siehe 4.1.6) ermittelt werden. Ein umfangreicher Vergleich der spezifischen Oberfläche von CNTs verschiedener Hersteller nach Säure- und Wärmebehandlung wird in Abschnitt 8.2 durchgeführt. Erstaunlich ist, dass die Schüttdichte, Dispergierbarkeit und Hydrophobizität von Carbon Nanotubes sehr stark je nach Hersteller, Erzeugungsmethode und Nachbehandlung variiert. So weisen z.B. Single Walled Carbon Nanotubes der Firma Thomas Swan Inc., Batch-Nr., Handelsname Elicarb[®] eine sehr hohe Schüttdichte in Form von harten Kugeln auf, die ca. 1-4 mm Durchmesser haben. Selbst nach intensiver Ultraschallbehandlung war es kaum möglich, daraus eine Dispersion herzustellen. Trotzdem wies dieses Material bei der Stickstoffabsorption (BET) eine sehr hohe spezifische Oberfläche von bis zu 900 m² g⁻¹ auf. Im Gegensatz hierzu zeigten SWNTs eines anderen Herstellers (Nanocyl) bzw. MWNTs, welche vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durch Lichtbogensynthese hergestellt wurden, eine geringe Schüttdichte sowie eine pudrige Erscheinungsform auf und sind in Salpetersäure leicht dispergierbar.

3.2.3 Reinigung

Bei der Herstellung von Carbon Nanotubes entsteht je nach Herstellungsverfahren ein erheblicher Anteil an Verunreinigungen. Diese bestehen zum einen aus amorphem Kohlenstoff in Form von Ruß, zum anderen aus Metall-Nanopartikeln (Katalysatoren), an denen sich die CNTs gebildet haben. Besonders die Metall-Rückstände können aufgrund ihrer weiterhin vorhandenen katalytischen Wirkung bei der Weiterverarbeitung unerwünscht sein. Daher werden die in dieser Arbeit verwendeten CNTs der Fa. Thomas Swan nach ihrer Herstellung durch ein Bad in verdünnter Salzsäure von dem größten Teil ihrer metallischen Verunreinigungen befreit. Es verbleibt laut Datenblatt ein Rest von 3-4 % an metallischen Bestandteilen. Dies konnte durch eigene TGA-Untersuchungen bestätigt werden (Kapitel 8.1). Vor dem Aufbringen des Edelmetall-Katalysators werden die CNTs ohnehin nochmals einem Säurebad ausgesetzt, um funktionelle Carbonylgruppen (-OH, -COOH) auf deren Oberfläche zu erzeugen. Es ist anzunehmen, dass ggf. verbliebene Metallpartikel spätestens hier entfernt werden. Wie in Abschnitt 9.2.4 jedoch gezeigt werden konnte, kann eine vollständige Verkapselung des Katalysators diesen vor sämtlichen Reinigungsschritten schützen. Teilweise werden die metallischen Verunreinigungen der Nanotubes auch gezielt für weitere Anwendungen in der Katalyse genutzt, siehe Eder et al. [EMW09].

3.2.4 Anwendungsgebiete

Aufgrund ihrer ungewöhnlichen Struktur und Eigenschaften sind Kohlenstoff-Nanoröhrchen für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten von Interesse. Dies bedingt allerdings in vielen Fällen die preiswerte Verfügbarkeit großer Mengen von CNTs. Auch die Unbedenklichkeit hinsichtlich der Wirkung auf Organismen muss vor dem Einbringen der CNTs in Produkte getestet werden. Schließlich ist die Erfassung ihres Potentials in verschiedenen Anwendungsgebieten erforderlich. Zu diesem Zweck wurde das aus den Mitteln der Europäischen Union geförderte Projekt CANAPE 2004 unter der Leitung von Prof. John Robertson gestartet. Es bestand aus den Workpackages *Growth, Catalysis, Electronics, Composites, Bio, Health* und *Fuel Cells*.

Kompositwerkstoffe

Bei einem Kompositwerkstoff werden zwei oder mehrere Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften intensiv miteinander verbunden, so dass der neue Werkstoff die Vorteile beider Materialien verknüpft. Bekannt sind Produkte wie CFK oder GFK, bei denen eingelegte Fasern eine hohe Zugfestigkeit gewährleisten und der umgebende Kunststoff als Binder fungiert. Die sehr hohe Zugfestigkeit der CNTs führte zur Entwicklung einer Reihe von Materialien, die nach ähnlichem Prinzip aufgebaut sind. Bangarusampath et al [BRA⁺09] mischten CNTs im Kalanderungsverfahren mit einem thermoplastischen Kunststoff, Gojny et al. [GWK⁺04] stellten einen

CNT-verstärkten Epoxy-Harz-Kunststoff her. Im EU-Projekt CANAPE [Rob08] wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem ein Strang aus kontinuierlich hergestellten CNTs aus einem Reaktor gezogen wurde und anschließend mittels Epoxyharz beschichtet ein Kompositmaterial mit ausgerichteten Fasern ergab.

Elektronik und Sensorik

Aufgrund ihrer halbleitenden Eigenschaften kann man einige CNTs auch zur Herstellung von FET-Transistoren nutzen. Diese Forschung befindet sich allerdings noch in einem sehr frühen Stadium, da hierzu das Aufwachsen und Positionieren einzelner Kohlenstoff-Nanoröhren mit halbleitenden Materialeigenschaften notwendig ist. Das Ziel, einen funktionsfähigen Feldeffekttransistor auf Basis von CNTs zu bauen, konnte im Rahmen von CANAPE erreicht werden. Das hohe Aspektverhältnis der CNTs und ihre gute elektrische Leitfähigkeit prädestinieren diese auch zur Herstellung von Kaltkathoden-Feldemittern, wie sie z.B. für Höchstfrequenzverstärker benötigt werden. Diese basieren auf dem Prinzip, dass die elektrische Feldstärke an sehr feinen Spitzen extreme Werte erreicht und somit auch bei niedrigen Temperaturen Elektronen erlauben, das Material zu verlassen. Mit einem Array aus gerichtet aufgewachsenen CNTs konnten so Emissionsströme von 12 A cm^{-2} erreicht werden (Bild 3.7).

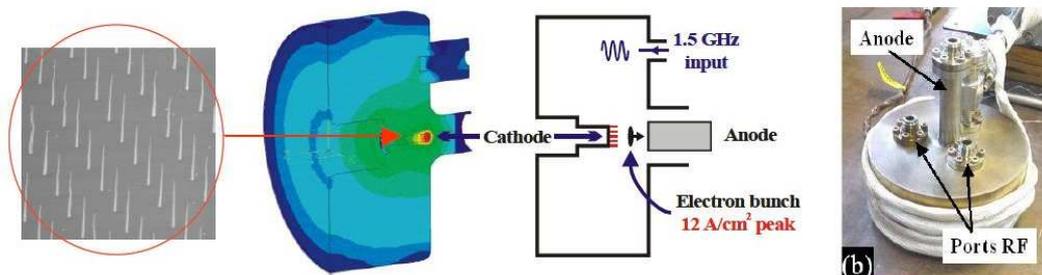


Abbildung 3.7.: Feldemitter auf CNT-Basis aus [Rob08]

Katalyse

Auch in der Katalyse konnten mit Hilfe der CNTs Fortschritte erzielt werden. So gelang Zhang et al. [ZLB⁺08] der Nachweis, dass sich oberflächenmodifizierte CNTs als Katalysatoren zur Herstellung von Butadien aus n-Butan eignen. Eine Übersicht über verschiedene Anwendungen von Kohlenstoffnanoröhrchen und -nanofasern haben Serp et al [SCK03] zusammengestellt.

4 Analysemethoden

Die Katalysatorpartikel für die Elektrodenschicht einer PEM-Brennstoffzelle bestehen aus Nanoteilchen. Daher sind zur Analyse vorzugsweise Röntgen- oder Elektrodenstrahlmethoden anzuwenden, die aufgrund der geringen Wellenlänge der Strahlung noch in der Lage sind, Teilchen mit Durchmessern um 2 nm bildgebend sichtbar zu machen. Neben diesen strukturellen Analyseverfahren, die sowohl die Morphologie als auch die chemische Zusammensetzung aufklären können, kann auch die Aktivität des Katalysators mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie aufgezeigt werden. Da aber auch Eigenschaften der Elektrode wie z.B. Porosität und Nafion[®]-Gehalt, Anpressdruck und Temperatur für die Funktion einer Brennstoffzelle entscheidend sind, gibt nur der Test einer aus dem Katalysator hergestellten Membran-Elektroden-Einheit wirklich Aufschluss über die Funktion.

4.1 Strukturuntersuchung

Strukturuntersuchungsmethoden klären die atomare Struktur eines Stoffes auf. Hierzu unterscheidet man direkt bildgebende Verfahren wie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die Rasterelektronenmikroskopie (REM, SEM, ESEM) und Röntgenbeugungsverfahren (X-ray Diffraction, XRD).

4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie gehört zu den bildgebenden Verfahren. Das TEM arbeitet mit einem fokussierten energiereichen Elektronenstrahl, mit dem die Probe im Hochvakuum durchstrahlt wird. Durch die im Strahlengang befindlichen Materialien wird der Elektronenstrahl charakteristisch abgeschwächt und erzeugt auf einem Leuchtschirm mit phosphoreszierendem Material ein Abbild der Probe. Alternativ kann auch eine Fotoplatte oder ein CCD-Sensor zur Bildgebung verwendet werden. Durch das elektrische Aufheizen eines Filaments (Wolframdraht oder LaB₆-Kristall) wird eine Elektronenwolke erzeugt, die durch ein starkes elektrisches Feld (erzeugt durch eine Spannung von ca. 300 kV) beschleunigt wird. Der so erzeugte Elektronenstrahl kann durch eine Anzahl von Spulen (auch magnetische Linsen genannt) fokussiert und abgelenkt werden. Die Abschwächung des Strahls und damit der Kontrast ist unter anderem von der Kernmasse der durchstrahlten Elemente abhängig. Platin und Ruthenium weisen als Metalle eine hohe atomare Masse auf, wohingegen der Kohlenstoff der CNTs mit n=12 eine geringe Atommasse zeigt. Der hohe Schmelzpunkt von Kohlenstoff und Platin verhindert, dass

sich diese Materialien unter Einwirkung des Elektronenstrahls zersetzen oder verflüchtigen. Ihre gute elektrische Leitfähigkeit trägt dazu bei, Bildverfälschungen durch Aufladungseffekte zu vermeiden. Nafion[®] hingegen verdampft nach relativ kurzer Zeit, wenn es von einem gebündelten Elektronenstrahl getroffen wird. Generell ist das TEM aber hervorragend geeignet, um die Morphologie des Basismaterials zu untersuchen. Da die Strahlabschwächung additiv erfolgt, sollte die zu untersuchende Struktur im Idealfall nur aus einer einzigen Lage bestehen, da übereinanderliegende Schichten voneinander verdeckt werden. Für die Untersuchung der Proben dieser Arbeit wurden die Geräte JEOL JEM 3010 sowie Philips CM-20 verwendet.

Probenvorbereitung

Zur Untersuchung von in Flüssigkeit synthetisierten Katalysatorpartikeln entnimmt man mit einer Pipette einen Tropfen des Synthesematerials und dispergiert diesen in ca. 10 ml Methanol mit Hilfe von Ultraschall, bis das Methanol eine schwache und gleichmäßige Graufärbung aufweist. Anschließend tropft man einen Tropfen dieser Lösung auf die Oberfläche eines TEM-Probenträgers. Dieser besteht aus einem dünnen Kupferring mit 3 mm Durchmesser, der von einem sehr feinen Kupfernetz durchzogen ist. Durch Verdampfen des Methanols haftet die Probe am Kupfernetz. Der Probenträger wird in einen Probenhalter gesetzt und über eine Vakuumschleuse in den Strahlengang eingeführt.

Electron energy loss spectrometry (EELS)

Neben der Absorption der beschleunigten Elektronen aus dem Elektronenstrahl tritt beim Kontakt desselben mit der Probe noch ein weiterer Effekt auf: Einige Strahl-Elektronen geben bei ihrer Absorption einen Teil ihrer Energie gequantelt an die Elektronen des durchstrahlten Materials ab. Aufgrund der Quantelung ist dieser Energieverlust charakteristisch für das Material. Mit einem speziellen Detektor kann nun das Bild energiegefiltert aufgenommen werden, d.h. nur Elektronen mit einer definierten Energie tragen zur Bildgebung bei. So kann man selbst Elemente voneinander unterscheiden, deren atomare Massen sehr dicht beieinanderliegen, was im nicht energiegefilterten Bild dem gleichen Kontrast entspräche. Durch die Filterung trägt allerdings nur ein Bruchteil der Elektronen zur Bildgebung bei, weshalb man hier lange „Belichtungszeiten“ benötigt. Dies setzt voraus, dass sich das durchstrahlte Material durch die Bestrahlung nicht stark verändert, weshalb EELS an Nafion[®]-haltigen Proben schwierig sein kann. F. Scheiba [Sch08] hat eine Prozedur entwickelt, um die Auflösung des Nafion[®] unter dem Elektronenstrahl zu minimieren und so die Verteilung der Elektrodenkomponenten sichtbar zu machen.

Auswertung

TEM-Bilder mittlerer Auflösung sind gut geeignet, um Nanoteilchen sichtbar zu machen und deren Form aufzuklären. Um eine Statistik über die Größenverteilung der Teilchen zu erstellen

len ist es notwendig, eine relevante Anzahl von diesen auszumessen. Dies kann z.B. mit dem Programm LINCE erfolgen [Luc99]. Durch Einlesen des Kalibrierungsbalkens im TEM-Bild und manuelles Markieren der Teilchen wird eine Tabelle mit den Teilchengrößen erstellt. Die Teilchengröße wird anschließend in Klassen eingeteilt und die Häufigkeit der Teilchen bestimmt. Folgt diese einer Lognormal-Verteilung, so kann man von einer regulären Stichprobe ausgehen.

Netzebenenbestimmung durch Höchstauflösung

Bei höher aufgelösten Bildern werden bei kristallinen Stoffen sogar die Netzebenen sichtbar. Über die Bestimmung des Abstands zwischen den Netzebenen kann man Rückschlüsse auf die abgebildeten Nanopartikel ziehen. Da die Abstandsbestimmung mit optischen Methoden meist schwierig ist, bedient man sich der Fourier-Transformation des entsprechenden Bildausschnitts. Dazu wird das Programm Gatan Digital Micrograph genutzt, um aus einem quadratischen Ausschnitt in Abbildung 4.1 ein fourier-transformiertes Bild zu erstellen ("FFT of Image8"). Periodisch auftretende Kontrastunterschiede werden in diesem Bild als helle Punkte abgebildet, die sich auf konzentrischen Kreisen befinden. Verbindet man die hellen Punkte mit einer Gerade (im Bild zwischen den grünen Punkten), so steht diese Linie senkrecht auf der parallelen Struktur im Inneren des quadratischen Ausschnitts, wodurch eine Identifizierung des Teilchens möglich wird. Nun kann man ein Intensitätsprofil der FFT bestimmen (türkisfarbener Bildausschnitt links oben) und darauf die Strecke zwischen den Spitzenwerten um das Maximum in der Mitte ermitteln. Der gesuchte Abstand zwischen den Netzebenen ergibt sich daraus wie folgt:

$$d = \frac{2}{5,45 \text{ nm}^{-1}} = 3,7 \text{ \AA} \quad (4.1)$$

Der Abstand der Netzebenen ist materialspezifisch. Ist eine kleine Anzahl von Elementen bekannt, die in der Probe erwartet werden, so kann ggf. darüber eine Identifizierung des Elements vorgenommen werden. Dies gelingt aber nur, wenn sich die Abstände der Netzebenen der einzelnen Elemente deutlich unterscheiden.

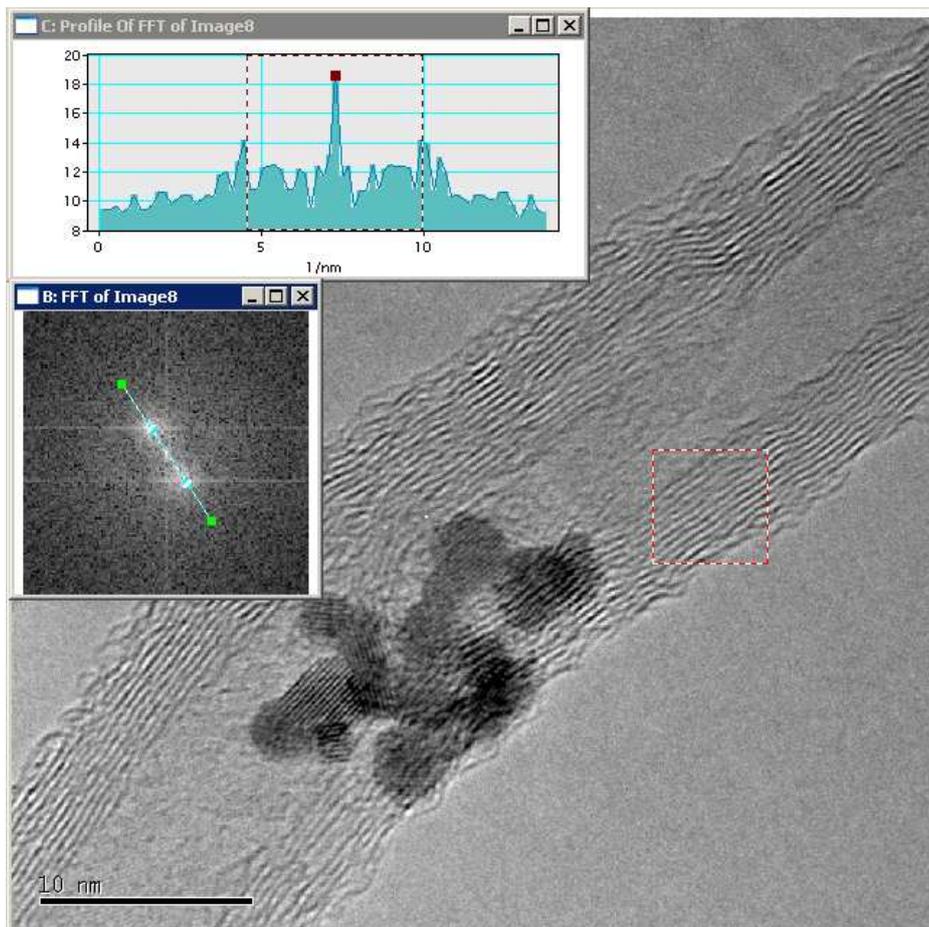


Abbildung 4.1.: Beispiel: Ausmessen des Abstands zwischen den Röhren einer MWNT

4.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM/ESEM)

Auch beim Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope, SEM) wird über eine Glühkathode und Beschleunigung durch ein elektrisches Feld (typisch 8-30 kV) ein Elektronenstrahl erzeugt und über magnetische Linsen fokussiert. Im Gegensatz zum Transmissionselektronenmikroskop wird beim Rasterelektronenmikroskop das untersuchte Material nicht vom Elektronenstrahl durchdrungen. Statt dessen wird der Elektronenstrahl durch magnetische Linsen abgelenkt und zeilenweise über die Probe geführt. Beim Auftreffen auf das Objekt kommt es zu Wechselwirkungen mit dem Material, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit liefert. Die Signalhöhe wird in einen Graustufenwert umgewandelt und zu einem Bild zusammengesetzt. Folgende Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit dem Material sind unter anderem möglich:

- Erzeugung von Sekundärelektronen
- Rückstreuung von Primärelektronen
- Charakteristische Röntgenstrahlung

Meist wird die Information der Sekundärelektronen (SE) genutzt. Diese besitzen eine Energie von wenigen eV, durchdringen daher nur wenige Atomlagen und geben Auskunft über die Oberfläche der Probe. Flächen, die senkrecht zum Detektor stehen, liefern ein stärkeres Signal als geneigte Flächen. Ein SE-Bild liefert daher ähnliche Informationen wie eine Aufnahme mit einem Auflichtmikroskop und ist damit zur Abbildung der Topografie einer Probe besonders geeignet. Die maximale Auflösung des SE-Bildes liegt bei ca. 1-3 nm.

Die rückgestreuten Primärelektronen (backscattered electrons, BSE) weisen im Gegensatz zu den Sekundärelektronen eine wesentlich höhere Energie auf (einige keV). Der Grad der Rückstreuung ist in erster Näherung proportional zur Atommasse des vom Primärstrahl getroffenen Elements. Je massereicher das Element ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen aus dem Primärstrahl reflektiert werden. Daher erscheinen im BSE-Bild platinhaltige Bereiche hell und kohlenstoffhaltige Bereiche dunkel. Ein Vergleich von BSE- und SE-Bild kann somit bei bekannten Materialpaarungen mit großer Atommassendifferenz einen Aufschluss über die Verteilung schwerer und leichter Elemente liefern. Das BSE-Bild liefert prinzipbedingt eine etwas geringere Auflösung als das SE-Bild.

Die charakteristische Röntgenstrahlung eines vom Primärelektronenstrahl getroffenen Elements ist mittels EDX-Detektor nachweisbar. Neben der EDX-Analyse eines bestimmten Punktes auf der Probe ist auch ein Linienscan oder ein komplettes Element-Mapping der Probe möglich. Aufgrund der Verluste bei der Energiefilterung sind die Bildaufbauzeiten aber auch hier recht lang. Die Auflösung eines Elementmappings ist aufgrund der Anregung eines größeren Probenbereichs auf ca. 2 μm begrenzt.

Ein Nachteil des SEM ist die Notwendigkeit, im Hochvakuum zu arbeiten. Eine Weiterentwicklung des SEM ist daher das ESEM (environmental SEM), das in der Probenumgebung Drücke bis 100 Pa und wasserhaltige Umgebung zulässt. Dies ist z.B. für die Untersuchung wasserhaltiger Proben notwendig. Für die Untersuchung der Proben wurde das Quanta 200 FEG der Firma FEI genutzt.

Probenvorbereitung

Bei der Rasterelektronenmikroskopie handelt es sich um eine Methode, die die Oberfläche oder den oberflächennahen Bereich einer Probe betrifft. Die zu untersuchende Substanz wird auf einen Aluminiumträger aufgebracht, der mit einem leitenden Klebestreifen beschichtet ist. Dieser führt zu einer Erdung der Probe und damit zur Ableitung der durch den Primärstrahl auf gebrachten Ladung. Dies setzt eine gewisse elektrische Leitfähigkeit der Probe voraus. Sollte diese nicht vorhanden sein, wird eine sehr dünne Gold- oder Kohlenstoffschicht vor der Untersuchung aufgesputtert. Dies ist bei den sehr gut leitfähigen kohlenstoffhaltigen Proben der PEM-Brennstoffzellen normalerweise nicht notwendig. Nur bei der Aufnahme einer reinen Nafion[®]-Schicht kommt es zu gelegentlichen Aufladungseffekten, die sich in helleren unscharfen Bildbereichen äußern. Verweilt man zu lange mit dem Elektronenstrahl auf einer Stelle, kommt es auch hier zu einer lokalen Auflösung von Nafion[®].

4.1.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Neben der bildgebenden Darstellung der erzeugten Teilchen mittels TEM/SEM stellt die Röntgenpulverdiffraktometrie (X-Ray-Deflection, XRD) eine recht einfache Möglichkeit dar, Identität und Größe der auf den CNTs abgeschiedenen Katalysatorpartikel zu prüfen. Grundlage dieses Verfahrens ist das Bestrahlen einer Pulverprobe mit einem monochromatischen Röntgenstrahl. Dieser wird in einer Röntgenröhre durch das Abbremsen eines Elektronenstrahls auf einer Metalloberfläche (Kupfer, Molybdän) erzeugt. Die Pulverprobe wird im Röntgenstrahl gedreht. Dabei wird der Strahl an den im Strahlengang befindlichen Materialien gestreut. Ein Detektor erfasst die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls (Counts) in Abhängigkeit vom Winkel relativ zur Strahlachse, der hier als Θ bezeichnet wird. Befindet sich ausschließlich amorphes Material im Strahlengang, so beobachtet man einen exponentiellen Abfall der Strahlintensität von kleineren zu größeren Winkeln Θ . Auch eine Leermessung ohne Probe weist einen exponentiellen Abfall auf, da ein Teil der Strahlung auch an den Luftmolekülen gestreut wird. Befindet sich jedoch kristallines Material im Strahlengang, so werden die Röntgenstrahlen am Kristallgitter gemäß der Bragg-Gleichung gebeugt:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.2)$$

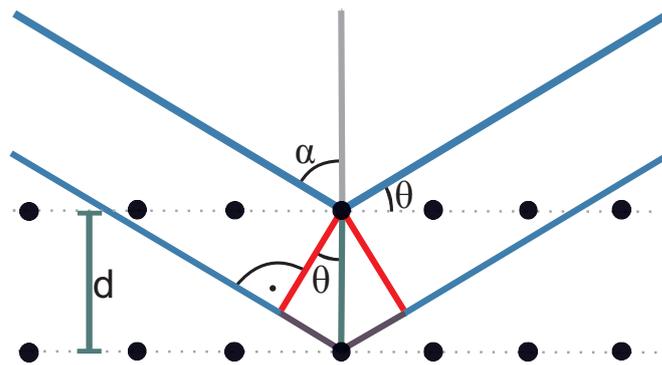


Abbildung 4.2.: Atomgitter und Glanzwinkel

Dabei bezeichnet λ die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls, d ist der Abstand der Netzebenen im Kristall, θ der Winkel zur Netzebene, unter dem die Strahlung auftrifft (Glanzwinkel) und n die laufende Nummer des Maximums beim entstehenden Beugungsbild (siehe auch Abbildung 4.2). Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung bekannt ist, kann man aufgrund des Abstrahlwinkels auf den Abstand der Netzebenen im Kristall schließen. Obwohl die Bragg-Gleichung für Einkristalle gefunden wurde, ist auch bei einer regellosen Anordnung kleiner Kristallite in einem Pulver ein charakteristisches Beugungsmuster zu beobachten, da der Netzebenenabstand für die einzelnen Kristalle materialspezifisch ist. Durch die Drehung der Probe entstehen dann konzentrische Kreise um den Primärstrahl herum. Dieses Verfahren ist auch als *Debye-Scherrer-Pulverbeugung* bekannt. Nach diesem Prinzip arbeitet das für die Messungen dieser Arbeit genutzte STOE STADI P. Es erzeugt in einer Kupfer-Röntgenröhre monochromatische Cu-K α -Strahlung, verfügt über einen digitalen Detektor und einen automatischen Probenwechsler. Nach dem Einführen der Probe in den Röntgenstrahl wird der Detektor langsam auf einer Kreisbahn verschoben, so dass er verschiedene Winkel relativ zum Strahl überstreicht. Dabei wird die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung gemessen. Intensität und Winkel werden in einer Datei aufgezeichnet. Aufgrund der hohen Platin-Ruthenium-Beladung der verwendeten Proben (bis zu 50 Massenprozent) und wenigen eingesetzten Phasen (Kohlenstoff, Platin, Ruthenium) eignet sich die Röntgenpulverbeugung hervorragend, um die hergestellten Katalysatorproben schnell hinsichtlich der Teilchengröße zu charakterisieren.

Probenvorbereitung

Zwei verschiedene Methoden der Probenvorbereitung wurden getestet. Die übliche Methode besteht darin, 10 ml der für das Besprühen der Membran genutzten Dispersion in einem Gefäß bei 120°C im Ofen zu trocknen. Anschließend wird der Feststoff mit einem Spatel von den Wänden abgekratzt und dann in einem Achat-Mörser leicht zerrieben. Ein ringförmiger XRD-Probenhalter wird mit einer Acetatträgerfolie beklebt und das Pulver in der Mitte der Folie aufgeschichtet und mit einer weiteren Acetatfolie abgedeckt. Ein Tropfen Isoamylacetat verklebt die Folien miteinander, bevor sie mit einem weiteren Ring gegen Herausfallen gesi-



Abbildung 4.3.: XRD-Probenhalter STOE STADI P

chert werden. Liegt die Probe als Dispersion vor, so kann man diese auch direkt über einen Polycarbonat-Filter abfiltrieren und diesen dann in den Strahlengang bringen. Diese im Abschnitt 9.4 beschriebene Methode hat sich als eine praktikable Möglichkeit erwiesen, auch sehr kleine Probenmengen mittels Röntgenbeugung zu testen. Im Gegensatz zu der vorher genannten Prozedur ist es hierbei möglich, mit ca. 1/10 der Probenmenge noch ein gut auswertbares Diffraktogramm zu erzielen.

Auswertung

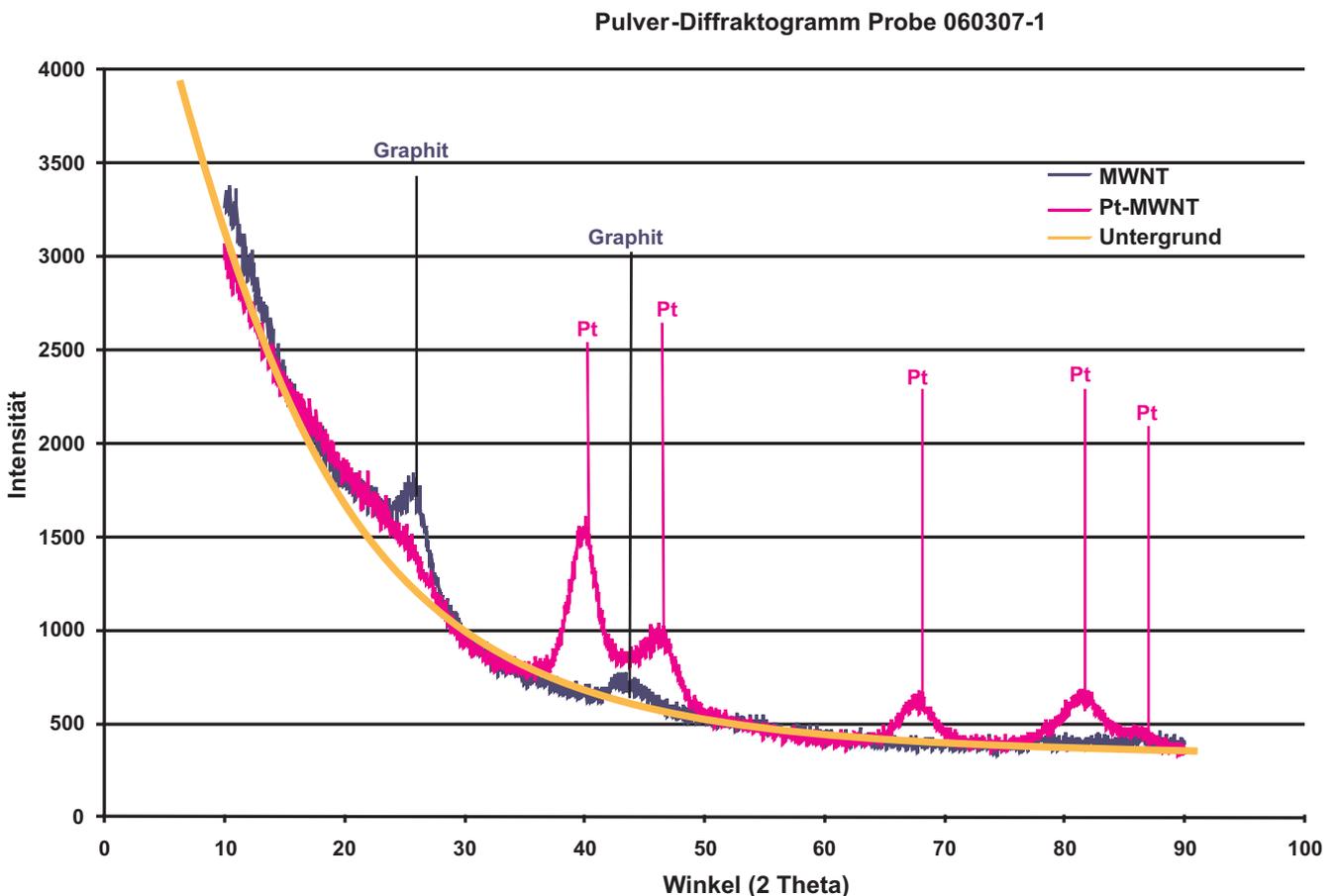


Abbildung 4.4.: Pulverdiffraktogramme von Probe 060307-1 und reinen MWNTs

Zur Auswertung wird die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung über dem Winkel aufgetragen, den der Detektor relativ zum Röntgenstrahl einnimmt. Bei einer Leermessung und

nichtkristallinen Stoffen beobachtet man eine exponentiell abfallende Intensität. Diese als Untergrund bezeichnete Kurve wird meist vor der Auswertung eines Diffraktograms von den gemessenen Werten subtrahiert, (siehe Abbildung 4.4). Bei kristallinen Stoffen treten sog. Reflexe auf, die sich als Überlagerung *Gauss'scher* Funktionen beschreiben lassen. Kennzeichnend sind dabei die Intensität, die Lage in Abhängigkeit des Winkels, und die Breite des Reflexes. Die Intensität (Höhe) eines Reflexes ist stark von Geräteparametern, Scanzeit und Materialmenge im Strahlengang abhängig. Daher ist sie allein wenig aussagekräftig. Da die Abstände der Netzebenen der untersuchten kristallinen Stoffe materialspezifisch sind, ist über die Lage der Reflexe im Diffraktogramm die Bestimmung der in der Probe enthaltenen Phasen möglich. Die Lage der Reflexe ist für viele Materialien an einem bekannten Standard gemessen worden und in einer Datenbank hinterlegt. Diese sind nicht eindeutig, d.h. man kann keine Bestimmung der in der Probe enthaltenen Elemente ausschließlich anhand eines Diffraktogramms vornehmen. Wenn aber bekannt ist, welche Elemente in der Probe erwartet werden, kann man diese Erwartung mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie bestätigen. Bei Mehrphasensystemen kann auch bestimmt werden, ob es sich um eine Legierung oder getrennte Teilchen handelt. Zudem kann man über die Breite der Reflexe, die auf der halben Höhe eines Peaks (FWHM) gemessen wird, wie folgt auf die Teilchengröße (D) schließen (Scherrer-Formel):

$$FWHM = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{D \cdot \cos \theta} \quad (4.3)$$

K bezeichnet hier einen Formfaktor, der für kugelförmige Teilchen 0,88 beträgt. Je breiter der Reflex ist, desto kleiner sind die Teilchen, die ihn verursachen. Damit ist auch in gewissen Grenzen eine Aussage über die Homogenität der Teilchen möglich. Enthielte eine Probe z.B. neben 3-5 nm großen Teilchen eine nennenswerte Menge an ca. 100 nm großen Teilchen, wäre dies als mittige Überlagerung eines schmalen und hohen Reflexes mit einem breiten flachen Reflex sichtbar.

Eine weitere Möglichkeit zur Auswertung bietet die sog. *Rietveld*-Verfeinerung: Hierzu werden die gemessenen Daten mit Hilfe des frei verfügbaren Programms „Fullprof“ [RR01] bearbeitet. Dabei wird versucht, die experimentell ermittelten Daten durch die Anpassung von atomaren Modellen anzunähern. In einer Datei werden hierbei die in der Probe erwarteten kristallinen Phasen sowie Geräteparameter angegeben. Anschließend wird die Lage des Untergrunds (Luftstreuung) subtrahiert. Für die restlichen Parameter wird ein realistischer Startwert vorgegeben. Zudem wird festgelegt, ob der entsprechende Parameter durch das iterative Verfahren geändert werden darf. Anschließend versucht Fullprof durch Änderung der freigegebenen Parameter ein Diffraktogramm zu berechnen. Die Güte der Anpassung wird durch eine Differenz zwischen der simulierten und der gemessenen Kurve ermittelt, wobei der Fehler durch die Methode der kleinsten Quadrate bestimmt und iterativ minimiert wird. Aus dem auf diese Art bestimmten Pa-

parameter Y lässt sich nach [RR01] die Teilchengröße d nach folgender Formel bestimmen, wenn die Teilchenform bekannt ist:

$$d = \frac{56,19}{Y} \quad (4.4)$$

4.1.4 Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF)

Bei der energiedispersen Röntgenfluoreszenzspektrometrie wird eine Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Dabei werden kernnahe Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschlagen, aus denen die Probe besteht. Beim Zurückfallen entsteht eine für das Element charakteristische Fluoreszenzstrahlung, deren Energie mit Hilfe eines Strahlungsdetektors ausgewertet wird. XRF eignet sich hervorragend zum Nachweis von geringen Verunreinigungen mit Schwermetallen hoher Ordnungszahlen und wurde im Rahmen dieser Arbeit daher für den Spurennachweis von Platin verwendet. Hierzu wurde ein Gerät der Firma Spectro (SPECTRO X-LAB 2000) genutzt. Zur Probenvorbereitung wurde das Filtrat nach der Synthese der Platinteilchen eingedampft und der Rückstand auf Platinspuren untersucht.

4.1.5 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie (benannt nach dem indischen Physiker C.V. Raman) beruht auf der inelastischen Streuung von monochromatischem Licht an Molekülen oder Festkörpern. Dabei wird eine Probe mit monochromatischem Licht aus einem Laser bestrahlt und die Intensität des an der Probe gestreuten Lichtes über dessen Wellenlänge gemessen. Dabei können neben der Frequenz des eingestrahnten Lichtes auch weitere Frequenzen beobachtet werden. Diese entstehen aufgrund der Energieübertragung vom Licht auf die Materie (Stokes-Streuung) oder umgekehrt von der Materie auf das Licht (Anti-Stokes). Frequenz, Intensität, Spektrum und Polarisation des rückgestreuten Lichtes geben Aufschluss über Orientierung, Zusammensetzung und andere Eigenschaften des untersuchten Stoffes. Bei CNTs kann man durch die Bestimmung des Verhältnisses zweier Peaks im Raman-Spektrum (G/D-ratio) auf die Reinheit des Materials schließen.

4.1.6 Messung der aktiven Oberfläche (BET)

Brunauer, Emmett und Teller veröffentlichten 1938 eine Methode zur Messung von spezifischen Oberflächen durch Adsorption von Stickstoff [BET38]. Hierbei wird Stickstoff bei Raumtemperatur über die in einem Glasgefäß befindliche wasserfreie (Pulver-)Probe geleitet. Durch Kühlung des Gefäßes auf niedrige Temperaturen z.B. durch Flüssigstickstoff wird die thermische Bewegung der Atome eingeschränkt und es kommt zu einem zusätzlichen Druckabfall im Gefäß, der

durch die Adsorption von Stickstoff auf der Oberfläche der Probe hervorgerufen wird. Durch wiederholte Temperaturzyklen erhält man eine Adsorptions/Desorptions-Kennlinie, die in Teilbereichen zur Oberfläche der eingefüllten Probe proportional ist. Die spezifische Oberfläche der Probe sollte für reproduzierbare Messungen min. $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ betragen.

4.1.7 Thermische Analyseverfahren (TGA, DSC, TGA-MS)

Der thermogravimetrischen Analyse (TGA) liegt folgendes Funktionsprinzip zu Grunde: Die zu untersuchende Substanz wird in einem Ofen mit einer konstanten Heizrate unter kontrollierter Atmosphäre (Vakuum, Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Argon oder Helium) bis zu einer einstellbaren Temperatur erhitzt. Dabei tritt in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Zeit eine Massenveränderung auf, die charakteristisch für die untersuchte Substanz ist. Die Massenveränderung kann durch verschiedene Prozesse ausgelöst werden:

- Änderung des Aggregatzustands (z.B. Verdampfen, Sublimation)
- Zerfall/Zersetzung mit Bildung flüchtiger Produkte
- chemische Reaktion (z.B. Oxidation)

Neben der Massenveränderung kann mit dem für diese Arbeit genutzten Gerät „Netzsch STA 429“ auch die Wärmebilanz während des Durchfahrens der Temperaturrampe aufgezeichnet werden (Dynamische Differenzkalometrie, engl. Differential Scanning Calometry, DSC). Damit lassen sich physikalische Vorgänge (Aufnahme von Schmelzwärme) und exotherme chemische Reaktionen (Abgabe von Wärme) unterscheiden. Zusätzlich zu den genannten Verfahren kann man die Zersetzungsprodukte, die während des Aufheizens auftreten, durch Massenspektroskopie untersuchen. Dies erlaubt Rückschlüsse auf das Masse-zu-Ladungsverhältnis der im Abgastrom befindlichen Elemente/Moleküle.

4.2 Elektrochemische Methoden

Im Gegensatz zu den bislang vorgestellten strukturaufklärenden Methoden, die hauptsächlich Art und Anordnung der in der zu untersuchenden Substanz befindlichen Elemente ermitteln, ist mit elektrochemischen Methoden auch eine Aussage über die Funktion bzw. Aktivität einer Schicht möglich. Neben der Aufzeichnung von UI-Kennlinien der fertig aufgebauten Brennstoffzelle ist hier die zyklische Voltammetrie zu nennen.

4.2.1 Zyklische Voltammetrie

Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie ist eine Aussage über die Reaktivität eines Katalysatormaterials unter kontrollierten Potentialbedingungen möglich. Hierzu wird eine definierte Menge des

Katalysators auf die Stirnfläche einer polierten Glaskohlenstoffscheibe aufgebracht, die als Arbeitselektrode dient (siehe Abbildung 4.5). Die Arbeitselektrode wird zusammen mit der Ge-

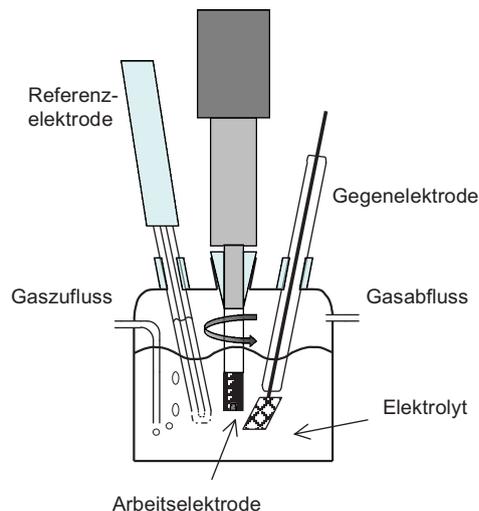


Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle für Cyclovoltammetrie [Kas08]

genelektrode (Platin-Netz) und einer Referenz-Elektrode in einen Elektrolyten eingebracht und mit einem Potentiostaten (Gamry Reference 600[®]) verbunden. Der Potentiostat wird dabei von einem PC-Programm gesteuert, welches auch die Aufzeichnung des Stroms zwischen den Elektroden übernimmt. Das Potential der Arbeitselektrode wird gegenüber einer Referenzelektrode 2. Ordnung gemessen. Der Potentiostat arbeitet dabei im potentiatischen Betrieb, d.h. er regelt den Strom zwischen den Elektroden so, dass das Potential der Sollwertvorgabe entspricht. Bei der Zyklovoltammetrie wird nun das Potential der Arbeitselektrode linear zwischen zwei Vorgabewerten geändert, so dass als Sollwert eine Dreiecksfunktion entsteht. Man erhält durch Auftragung des Stroms zwischen den Elektroden über dem Potential der Arbeitselektrode gegenüber der Referenzelektrode (Abszisse) eine Kurvenschar, das sog. Deckschichtdiagramm. Aus der Höhe und der Lage der Strompeaks lassen sich Rückschlüsse auf die Aktivität des auf der Arbeitselektrode befindlichen Katalysators ziehen. Hierzu lassen sich bestimmte Umgebungsbedingungen einstellen. So ist durch das Hinzufügen kleiner Mengen Methanol zur Elektrolytlösung die Untersuchung eines Katalysators hinsichtlich der Methanoloxidation möglich. Zusätzlich kann der Elektrolyt auch durch Spülen mit einem Gas (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff) gesättigt werden. Zur Vermeidung elektromagnetischer Störungen befindet sich die Messeinrichtung und der Potentiostat in einem Faraday'schen Käfig (siehe Abb. 4.6 aus: [Kas08]).

Probenvorbereitung

Entscheidend für das Erzielen reproduzierbarer Deckschichtdiagramme ist kontaminationsarmes Arbeiten mit der elektrochemischen Zelle. Schon kleine Verunreinigungen können große Auswirkungen auf das Deckschichtdiagramm haben. Bei einer über einen längeren Zeitraum nicht genutzten elektrochemischen Zelle ist eine aufwändige Reinigung erforderlich. Hierzu



Abbildung 4.6.: Zykl voltammetrie-Messtand

muss die Zelle mindestens zwölf Stunden mit einer angesäuerte Kaliumpermanganatlösung gefüllt werden um organische Substanzen zu zersetzen. Der hierdurch entstehende Braunstein wird mit einer Lösung aus 90 % Wasser 9 % Wasserstoffperoxid und 1 % Schwefelsäure gelöst und anschließend mit heißem Reinstwasser (Milli-Q[®]) ausgespült. Für die weitere Verwendung ist es ausreichend, die Zelle mehrfach im Wechsel mit heißem Schwefelsäure-Reinstwasser-Gemisch und heißem Reinstwasser zu spülen. Die Oberfläche der Arbeitselektrode wird vor dem Auftragen des Katalysators zunächst mit Isopropanol gereinigt. Anschließend werden 15 mg des geträgerten Katalysators mit 1 ml Reinstwasser und 0,5 ml Nafion[®] gemischt und im Ultraschallbad dispergiert. Eine definierte Menge der Tinte wird mittels Pipette auf die Elektrode aufgetragen (Oberfläche: 0,07 cm²) und getrocknet. Dabei ist auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung zu achten. Es hat sich herausgestellt, dass die nach der Synthesvorschrift 5.4 hergestellten Katalysatordispersionen zu stark verdünnt sind, um direkt für die Zykl voltammetrie verwendet zu werden. Daher wird deren Konzentration vor dem Auftragen auf die Arbeitselektrode durch Eindampfen erhöht.

4.2.2 Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien

Die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien (UI-Kennlinien) ist eines der wichtigsten Verfahren zur Charakterisierung von Brennstoffzellen. Im Gegensatz zu allen vorherigen Verfahren wird hier der tatsächliche Brennstoffzellenbetrieb untersucht und nicht nur die Aktivität oder Struktur des Katalysators. Dies heißt auch, dass alle weiteren Einflüsse wie z.B. die Auftragung des Katalysators, der Nafion[®]-Gehalt der Elektrode, der Anpressdruck und die Membranfeuchte

in die Messung mit eingehen. Die UI-Kennlinie bildet somit die Summe der positiven und negativen Einflüsse während der gesamten Präparationskette ab. Wie bereits im Kapitel 2 beschrieben, ist es außerordentlich schwierig, mit vertretbarem Aufwand alle Parameter während der Synthese und Herstellung der MEA konstant zu halten. Daher wurden alle hier beschriebenen Messungen an einem Messstand durchgeführt. Zusätzlich wurde versucht, durch ein standardisiertes Messprogramm die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Details hierzu sind in Kapitel 7 beschrieben.

Teil II.

Experimentelles

5 Synthese von metallischen Nanoteilchen auf CNTs

Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung von Platin- sowie Platin-Ruthenium-Nanoteilchen auf Carbon Nanotubes. Nach einer Erläuterung der Grundlagen der Katalyse wird zunächst die Entwicklung des Verfahrens beschrieben, wobei im Verlauf auch Grundbegriffe wie Tenside, Emulsionen etc. erläutert werden. An diesen Teil schließt sich die exakte Beschreibung einiger beispielhafter Experimente an.

5.1 Grundlagen der Katalyse

Eine chemische Reaktion wandelt Edukte durch Umordnung von Atomen unter Energieabgabe (exotherm) oder Energieaufnahme (endotherm) in Produkte um. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses (Reaktionsrate) k wird durch eine Exponentialfunktion nach Arrhenius wie folgt beschrieben:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet A den (ggf. temperaturabhängigen) Frequenzfaktor, T die Temperatur, R die universelle Gas-Konstante und E_A die Aktivierungsenergie, die für diese Reaktion charakteristisch ist. Chemische Reaktionen zwischen zwei Reaktionspartnern laufen also permanent ab, nur ihre Reaktionsrate ändert sich mit der Temperatur. Die Erhöhung der Reaktionsrate kann also entweder über die Erhöhung der Temperatur oder über die Senkung der Aktivierungsenergie erfolgen. Diese hängt im Normalfall von Art und Struktur der jeweiligen Reaktionspartner ab. Verläuft die Reaktion exotherm, so kommt es durch die Reaktion in der unmittelbaren Umgebung zu einer Temperaturerhöhung. Wird die entstehende Wärme nicht schnell genug abgeführt, erhöht sich dadurch die Temperatur und exponentiell dazu die Reaktionsrate, so dass der Prozess sich selbst unterhält, solange die Edukte im passenden Mischungsverhältnis vorliegen. Im Fall der Knallgasreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff führt z.B. ein Zündfunke zu einer lokalen Temperaturerhöhung, so dass die Reaktion in Gang kommt.

Ein Katalysator ist definitionsgemäß ein Stoff, der diese Aktivierungsenergie senkt, dabei aber im Idealfall nicht selbst verbraucht wird. Die Reaktion erfolgt dann über einen oder mehrere Zwischenschritte (siehe Abbildung 5.1). Katalysatoren spielen in der chemischen Industrie eine überaus wichtige Rolle. Ein Beispiel ist die Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff mit Hilfe des Haber-Bosch-Verfahrens. Das zunächst als Katalysator verwendete sehr

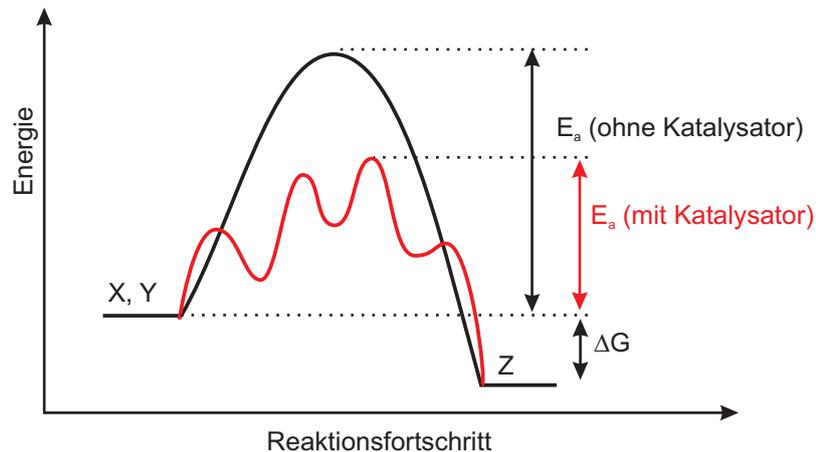


Abbildung 5.1.: Reaktionsverlauf mit und ohne Katalysator

rare und damit teure Edelmetall Osmium wurde dabei von *A. Mittasch* durch einen günstig herstellbaren Eisen-Katalysator ersetzt, was entscheidend zur großtechnischen Verbreitung dieses Verfahrens beitrug. Zur Verdeutlichung der Wichtigkeit katalytischer Prozesse stellte der Nobelpreisträger *Gerhard Ertl* in seinem Vortrag anlässlich der Nobelpreisverleihung 2007 [Ert07] einen Zusammenhang zwischen der steigenden Weltbevölkerung und der Produktion von Ammoniak her. In der Kostenstruktur der PEM-Brennstoffzelle spielt der teure Platin-Katalysator eine große Rolle. Daher wird versucht, Platin durch ein preiswerteres und dauerhaftes Metall oder eine Legierung zu ersetzen und damit die PEM-Brennstoffzelle gegenüber anderen Energiewandlern konkurrenzfähig zu machen.

5.1.1 Wirkungsweise eines Katalysators

Je nach Art der verwendeten Edukte gibt es verschiedene Reaktionsmechanismen, die nacheinander ablaufen. Ihnen gemeinsam ist, dass es sich um Oberflächenphänomene handelt, d.h. die Atome auf der Oberfläche des Katalysators weisen eine Struktur auf, die es dem Edukt ermöglicht, Adsorbate mit dem Katalysator zu bilden. Dieses Prinzip wurde von Johann Wolfgang Döbereiner bereits 1827 für den Bau eines Feuerzeugs verwendet (s. Abb. 5.2). Hierbei wird

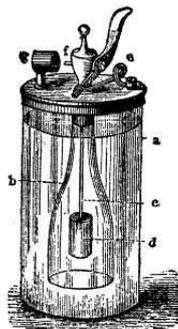


Abbildung 5.2.: Katalytisch gezündetes Wasserstoff-Feuerzeug

das Wasserstoffgas durch die Reaktion von Zink mit einer Säure erzeugt und dann an einem Platinschwamm entzündet. Er erkannte auch, dass das Platin zum Erreichen dieses Effekts fein verteilt sein muss, d.h. es musste sich bei dem Phänomen der Katalyse um einen Vorgang handeln, der nur an der Oberfläche des Katalysators stattfindet. In einem anderen Beispiel wird an Platinpartikeln in einem Autoabgas-Katalysator Stickoxid (NO) in Sauerstoff und Stickstoff gespalten. Durch Diffusionsprozesse wird das Stickoxid an den Katalysator herangeführt und durch chemische Adsorption gebunden. Der katalytische Prozess findet dann an den Adsorbatstellen statt. Nachdem dies geschehen ist, lösen sich die Produkte Stickstoff und Sauerstoff wieder von der Oberfläche (Desorption). Es handelt sich bei diesem Beispiel um heterogene Katalyse: Hierbei liegen die reagierenden Stoffe und der Katalysator in unterschiedlichen Aggregatzuständen vor (gasförmig/fest). Die Umsatzrate ist daher in hohem Maß von der aktiven Oberfläche des Katalysators und den Diffusionsprozessen abhängig, welche die Reaktanten an den Reaktionsort bringen. Zum Verständnis der Funktionsweise eines Katalysators bedient man sich Untersuchungsmethoden an Einkristalloberflächen unter niedrigem Druck.

Eigenschaften von Platin

Platin ist schweres, schmied- und dehnbares grau-weißes Übergangsmetall mit der Ordnungszahl 78. Es verhält sich in chemischen Reaktionen widersprüchlich: Einerseits ist es chemisch inert und in Salz- und Salpetersäure unlöslich, zudem hoch temperaturbeständig. Daher wird es auch zur Herstellung von Laborgeräten wie Platintiegeln verwendet. Es bildet mit vielen Metallen hochbeständige Legierungen, die auch in der Elektrotechnik als Heiz- und Thermolemente Verwendung finden. Der Kilogramm-Standard (Urkilogramm) in Paris besteht aus einer Legierung aus 90 % Platin und 10 % Iridium. Andererseits ist Platin hochreaktiv und zeigt eine hervorragende katalytisch-selektive Aktivität gegenüber bestimmten Substanzen und Reaktionsbedingungen. Wasserstoff, Sauerstoff und andere Gase wie Kohlenmonoxid adsorbieren sehr leicht an seiner Oberfläche. Als Katalysatormaterial findet es neben Brennstoffzellen auch in Autokatalysatoren sowie bei der Herstellung von Salpetersäure und dem Cracken von Kohlenwasserstoffen großindustrielle Verbreitung. Aufgrund seiner vielfältigen Verwendbarkeit und der aufwändigen Förderung und Reinigung ist Platin das zur Zeit teuerste Metall (ca. 38.000 Euro/kg im März 2010).

5.1.2 Oberflächenabschätzung eines Platinclusters

Der in der PEM-Brennstoffzelle ablaufende heterogene Katalyseprozess kann naturgemäß nur auf der Oberfläche der Katalysatorteilchen stattfinden. Da es sich bei Platin um ein teures Metall handelt, ist es von Interesse, die Oberfläche dieser Katalysatorteilchen zu maximieren. Abbildung 5.3 zeigt schematisch eine Wulff'sche Konstruktion eines kubisch-flächenzentrierten Katalysatorteilchens (aus: [McC01]). Eine Abschätzung der verfügbaren Oberfläche eines Platin-

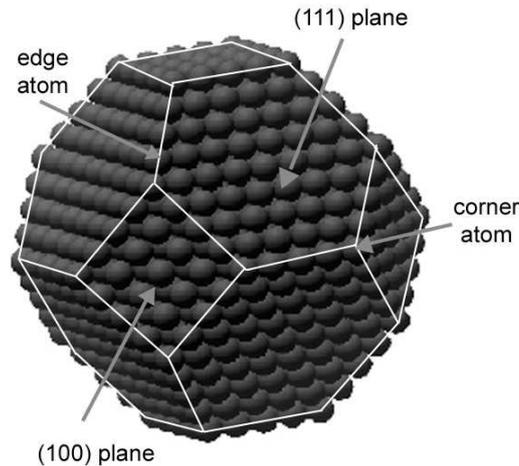


Abbildung 5.3.: Wulff'sche Konstruktion eines fcc-Katalysatorteilchens

Nanoteilchens in Abhängigkeit von seiner Größe kann durch ein geometrisches Modell vorgenommen werden. Hierzu werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- die Platin-Cluster sind weitgehend kugelförmig
- die Atome im Cluster sind kugelförmig und ordnen sich in der dichtesten Kugelpackung an (fcc)

Die Anzahl der Platinatome pro Cluster ist demnach zunächst proportional zum Volumen des kugelförmigen Clusters und steigt daher mit dem dritten Quadrat des Radius', also $V \sim r^3$, während die Anzahl der Oberflächenatome nur mit dem zweiten Quadrat des Radius' steigt ($A \sim r^2$). Der Quotient aus Oberflächenatomen zu Volumenatomen ist daher proportional zum Kehrwert des Radius'. Bei einem kubisch-flächenzentrierten Kristall wie dem des metallischen Platins befinden sich zusätzlich zu den Atomen an den Ecken eines Würfels noch jeweils ein Platinatom in der Mitte der Würfelflächen. Die Einheitsvektoren des Kristalls haben eine identische Länge von $a = 3,923 \text{ \AA}$. Der kleinste Abstand zwischen zwei Platinatomen ist jedoch derjenige auf der Diagonalen einer Würfelaußenfläche. Damit ergibt sich für den kleinsten Abstand $d_{Pt} = \frac{\sqrt{2}a}{2} = 2,774 \text{ \AA}$, der dann auch als Atomdurchmesser angenommen wird. Die Anzahl der Platinatome im gesamten Cluster (n_{bulk}) und auf der Oberfläche ($n_{surface}$) wird wie folgt berechnet:

$$V_{cluster} = \frac{1}{6} \pi d_{cluster}^3 \quad (5.2)$$

$$V_{Pt} = \frac{1}{6} \pi d_{Pt}^3 \quad (5.3)$$

$$V_{cl_small} = \frac{1}{6} \pi (d_{cluster} - 2 \cdot d_{Pt})^3 \quad (5.4)$$

$$n_{bulk} = \frac{V_{Pt}}{V_{cluster}} \quad (5.5)$$

$$n_{surface} = \frac{V_{Pt}}{(V_{cluster} - V_{cl_small})} \quad (5.6)$$

$$r_{surface_bulk} = \frac{n_{surface}}{n_{bulk}} \quad (5.7)$$

Dabei wird zunächst das Volumen des Platinclusters $V_{cluster}$ und das Volumen eines Platinaoms V_{Pt} berechnet. Nun verkleinert man das Cluster um zwei Atomdurchmesser und erhält V_{cl_small} . Die Anzahl der Atome wird dann durch den Quotienten aus Atom- und Clustervolumen gebildet. Durch Differenzbildung erhält man die Anzahl der Oberflächenatome, die man dann in Beziehung zu der gesamten Anzahl der Atome im Cluster setzen kann ($r_{surface_bulk}$). Diese Beziehungen wurden in einer Excel-Tabelle umgesetzt, wobei die Anzahl der Atome jeweils abgerundet wurde. Hier wurde auch ein Raumfüllgrad von 74 % (dichteste Kugelpackung) mit in die Berechnung einbezogen. Durch die Normierung auf die Gesamtanzahl der Atome im Cluster beeinflusst dieser lediglich die absolute Zahl der Atome.

Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnung. Man erkennt, dass sich bei einer Cluster-

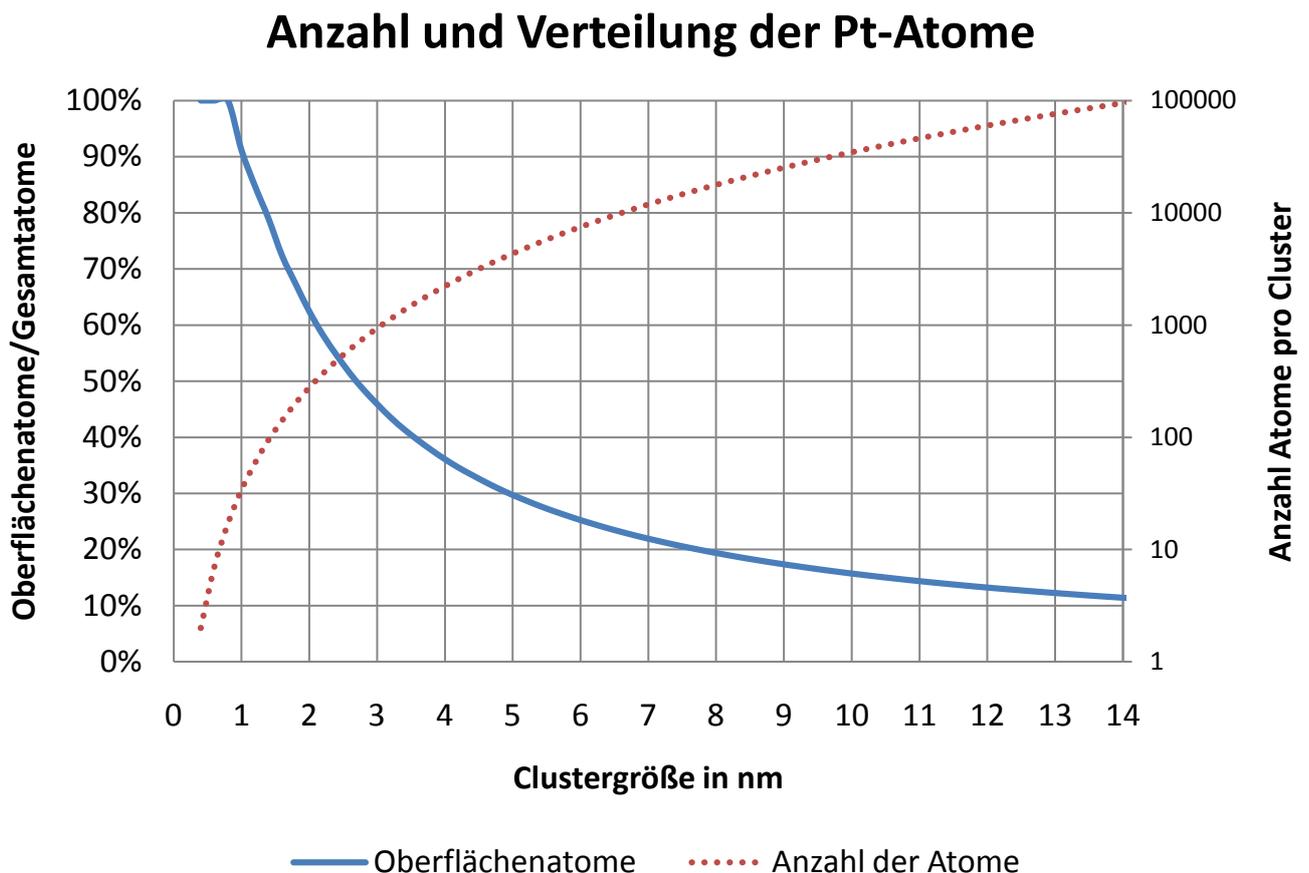


Abbildung 5.4.: Oberfläche und Atomanzahl in Abhängigkeit der Clustergröße

größe von ca. 2,5 nm bereits 50 % der Atome auf der Oberfläche des Clusters befinden und damit theoretisch für die heterogene Katalyse zur Verfügung stehen. Diese Ergebnisse befinden sich in

guter Übereinstimmung mit [Rot02]. Allerdings wird beim Blick auf die Gesamtanzahl der Atome im Cluster deutlich, dass das Modell bei kleinen Teilchengrößen an seine Grenzen stößt, da man bei derart kleinen Clustern kaum noch von einer ungestörten metallischen Kristallstruktur sprechen kann. Föll [Foe09] definiert bereits die Grenzfläche zwischen einer Kristallstruktur und Luft als Defekt. Daher ist anzunehmen, dass der durch die o.g. Vereinfachungen resultierende Fehler in einer beträchtlichen Größenordnung liegt.

5.2 Überblick: Syntheseverfahren von metallischen Nanoteilchen

Viele Verfahren zur Herstellung von metallischen Nanoteilchen beruhen auf der Reduktion von anorganischen oder organischen Metallverbindungen (Precursor). Die Nanoteilchen werden dabei entweder direkt bei der Synthese auf einem Trägersubstrat abgeschieden oder aus einer Lösung gefällt. Zur Erreichung eines guten Katalysator-Ausnutzungsgrades wird eine homogene Beladung des Trägersubstrats angestrebt. Daher wird im ersten Schritt der Precursor möglichst fein mit dem Trägersubstrat gemischt. Anschließend erfolgt die Reduktion der Metallverbindung in einem Hydrierungsschritt. Hierzu werden oft Reaktionen genutzt, die Wasserstoff direkt oder indirekt freisetzen. Man unterscheidet z.B.

- Reduktion durch Natrium-Borhydrid, Hydrazin, Ethylenglycol oder Formaldehyd (Überblick: [LSZ⁺06])
- Zersetzung eines organischen Precursors im Sol-Gel-Prozess [NKK05]
- Kolloid-Synthese (z.B. Bönemann-Kolloide) [BBB⁺91], [SGB99]
- Einbringen von Platin durch superkritisches CO₂ [SKAE05]
- Reduktion von Hexachloroplatinat durch Wasserstoffbegasung [CPRG05]
- Elektrochemische Abscheidung [ZLGP98], [HCL⁺04], [CRL⁺04]

5.3 Katalysatorsynthese auf Basis einer Emulsion

Die wasserbasierte Reduktion von Metallsalzen mit Hilfe von Ethylenglycol ist ein bekanntes Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Katalysatorpartikel. Im Gegensatz zu anderen Reduktionsmitteln wie z.B. Hydrazin oder Formaldehyd ist Ethylenglycol weder giftig noch leicht entzündlich. Zudem ist Ethylenglycol leicht verfügbar und kann mit Wasser problemlos ausgewaschen werden. Daher wurde dieses Verfahren ausgewählt. Um etwa Platin-Nanopartikel herzustellen, löst man ein Platinsalz wie z.B. Kaliumhexachloroplatinat in Wasser und gibt Ethylenglycol hinzu. Durch das Kochen unter Rückfluss bei erhöhten Temperaturen (ca. 140-160°C) wird das Ethylenglycol oxidiert und setzt Protonen frei. Damit wird das Hexachloroplatinat zu

metallischem Platin reduziert. Setzt man vor dem Kochen ein Substrat wie z.B. amorphen Kohlenstoff oder CNTs zu, so lagern sich die Platinteilchen am Substrat an. Bock et al. [BPC⁺04] haben die Reaktion detailliert untersucht und postulieren, dass die Reduktionsreaktion selbst durch die Anwesenheit von Platin katalytisch beeinflusst wird. Die Anlagerung von Platinteilchen am Substrat setzt allerdings zwingend voraus, dass dieses auch tatsächlich von Flüssigkeit umgeben ist. Sollten sich z.B. durch ungenügende Dispergierung Agglomerate bilden, so wird das Innere dieser Agglomerate nicht mit Platin besetzt und kann daher auch in der Elektrode der PEM-Brennstoffzelle keine katalytische Aktivität aufweisen. Zudem steigt damit die Gefahr, dass sich das überschüssige Platin an anderer Stelle konzentriert, wo es ggf. aufgrund von zu geringer Nachdiffusion von Gas weniger gut genutzt werden kann. Das Ethylenglycol-Reduktionsverfahren muss daher an die Eigenschaften von CNTs angepasst werden.

CNTs und Ethylenglycol lassen sich selbst unter Einwirkung von Ultraschall kaum zu einer stabilen Dispersion verarbeiten - die CNTs bilden grobe Agglomerate mit ca. 1 mm Durchmesser. Durch Ultraschallbehandlung und Reduktion mit Natriumborhydrid (NaBH₄) konnten Yuan et al. [YR04] zwar bereits im Jahr 2004 Platinteilchen auf CNTs abscheiden; deren homogene Verteilung bereitet jedoch weiterhin Schwierigkeiten, wie Scheiba [Sch08] beschreibt. Ein Weg zur Herstellung einer homogenen Dispersion wäre der Einsatz eines Tensids, wie bei Jiang et al [JGS03] publiziert. Wie Lebert [Leb09] festgestellt hat, verringert der Einsatz eines Tensids jedoch die Leitfähigkeit des daraus hergestellten CNT-Buckypapers (siehe auch Abschnitt 6.2.1). Zudem ist unklar, wie sich das Tensid bei der Synthese der Platinteilchen verhält. Daher wurde nach anderen Möglichkeiten gesucht, Platin auf CNTs mit Hilfe von Ethylenglycol abzuscheiden.

5.3.1 Nafion-Kolloide

Uchida et al [UAEO95] veröffentlichte 1995 eine Publikation, in der er eine neue Präparationsmethode für einen kohlenstoffbasierten PEMFC-Katalysator aufzeigte. Hierbei beschrieb er das Verhalten von Nafion[®]-Lösung bei Kontakt mit verschiedenen Lösemitteln und suchte nach Lösemitteln, in denen Nafion[®] ein Kolloid bildete. Dabei stellte er fest, dass drei Zustände eintreten können:

- das eingetropfte Nafion[®] bleibt in Lösung
- Nafion[®] polymerisiert und flockt aus
- Nafion[®] bildet ein milchiges Kolloid

Er fand heraus, dass die Lösemittel mit ähnlicher dielektrischer Leitfähigkeit ϵ auch ähnliche Eigenschaften beim Kontakt mit Nafion[®] aufwiesen und propagierte, dass Lösemittel mit $\epsilon \approx 5$ besonders stabile Kolloide bilden. Butylacetat weist einen ϵ -Wert von 5,01 auf. Aus diesem Grund wurde dieses Lösungsmittel für folgende Experimente verwendet.

5.3.2 CNT-Butylacetat-Dispersionen

Butylacetat, auch bekannt als Essigsäure-n-butylester, ist eine hochsiedende (127°C), ungiftige, farblose Flüssigkeit mit charakteristisch fruchtartigem Geruch. Es findet Verwendung als Lösungsmittel in der Lackherstellung und in chemischen Labors sowie in Spuren als Aroma für Lebensmittel. Es löst sich allerdings kaum in Wasser (0,7 g/100 ml) und auch nur wenig in Ethylenglycol. Allerdings lassen sich Carbon Nanotubes mit Hilfe von Ultraschall sehr gut in

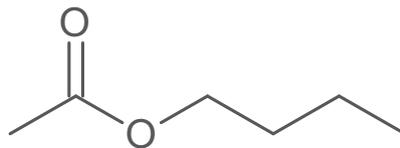


Abbildung 5.5.: Strukturformel von Butylacetat

Butylacetat dispergieren. Bereits nach wenigen Sekunden Ultraschalleinwirkung färbt sich eine Mischung aus Butylacetat und CNTs tiefschwarz. Diese Dispersion ist auch nach mehreren Tagen noch stabil. Versucht man, Ethylenglycol und Butylacetat zu mischen, so stellt man eine deutliche Phasentrennung fest, die sich selbst durch intensiven Einsatz von Ultraschall nicht dauerhaft beseitigen lässt. Grafik 5.6 zeigt dies deutlich (das Ethylenglycol ist hierbei durch das darin gelöste Platinsalz gelb gefärbt). Gibt man jedoch eine kleine Menge flüssiges Nafion[®] zu, so entsteht durch die Ultraschallbehandlung eine milchig-graue homogene Emulsion.



Abbildung 5.6.: Rundkolben mit CNT-Butylacetat und Ethylenglycol-K₂PtCl₆

5.3.3 Emulsionen und grenzflächenaktive Substanzen

Emulsionen sind disperse Systeme, bei denen eine flüssige Phase (innere Phase) in einer anderen flüssigen Phase (äußere Phase) fein verteilt vorliegt. Eine der Phasen ist meistens Wasser, die andere Phase ein mit Wasser nicht mischbarer Stoff. Dazu gehören z.B. Öl und andere Kohlenwasserstoffe sowie einige Acetate. Man unterscheidet zwischen Öl-in-Wasser-Emulsionen und Wasser-in-Öl-Emulsionen. Durch Änderung des Volumenanteils einer der beiden Stoffe oder der Temperatur kann ein Phasentyp in den anderen umgewandelt werden. Emulsionen benötigen meist einen Vermittlungsstoff, um über längere Zeit stabil zu bleiben. Fehlt dieser, so entmischt sich eine Emulsion wieder. Ist die innere Phase dichter als die äußere, so sedimentieren die Tröpfchen und die Emulsion trennt sich in ihre Bestandteile auf. Bei geringerer Dichte kommt es zur Auftrennung der Emulsion durch „Rahmbildung“. Die Geschwindigkeit der Auftrennung der beiden Phasen wird durch viele Parameter gesteuert. Neben dem Dichteunterschied der beiden Phasen spielt die Viskosität eine große Rolle. Da die Viskosität einer Flüssigkeit meist temperaturabhängig ist, ist auch die Temperatur ein wichtiger Parameter. Beispiele für natürliche Emulsionen sind Milch und Mayonnaise. Im industriellen Bereich werden z.B. viele Kunststoffe aus Emulsionen hergestellt. Als Vermittlungsstoffe dienen grenzflächenaktive Substanzen, die in einem Makromolekül lipophile und hydrophile Anteile vereinen, beispielsweise Tenside oder auch amphiphile Polymere.

Grenzflächenaktive Substanzen

Tenside oder Amphiphile (von griechisch ampho=beide, phil=liebend) sind grenzflächenaktive Verbindungen, die aus zwei miteinander unverträglichen funktionellen Gruppen oder Segmenten bestehen. Für wässrige Systeme sind dies hydrophile und hydrophobe Gruppen. Charakteristisch für Tenside ist ihre Fähigkeit, sich an Phasengrenzflächen anzureichern und sich unter bestimmten Bedingungen spontan zu organisieren. Die gebildeten Anreicherungen werden als Micellen (lat. Körnchen) bezeichnet. In der wässrigen Phase sind die Wechselwirkungen zwischen dem hydrophoben Molekülsegment mit den polaren Wassermolekülen energetisch ungünstig. Daher sind die Tensidmoleküle bestrebt, einen möglichst großen Abstand des hydrophoben Teils zu den Wassermolekülen zu erreichen. Dies führt dazu, dass diese sich zum einen an der Grenzfläche zur Luft ansiedeln und zum anderen ab einer gewissen Konzentration (CMC: critical micellisation concentration) des Tensids zur Bildung von Micellen führen. Hierbei verschmelzen die hydrophoben Molekülteile zu einem Kern, der von den hydrophilen Kopfgruppen umgeben ist. Die Micellen stehen mit den an der Grenzfläche angelagerten Molekülen und den freien Tensidmolekülen in der Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht, wie Abb. 5.7 (nach Jahny [Jah01]) zeigt. Tenside werden hauptsächlich für waschaktive Substanzen eingesetzt. Der hydrophobe, meist auch lipophile Teil verbindet sich hierbei mit dem (fetthaltigen) Schmutz und separiert so die fetthaltigen Partikel im Wasser, wodurch sie leicht

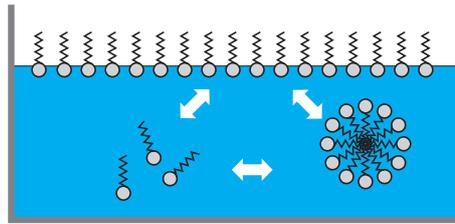


Abbildung 5.7.: Tenside in wässriger Flüssigkeit

abtransportiert werden können. Zusätzlich senken sie die Oberflächenspannung des Wassers und ermöglichen so eine bessere Benetzung von Oberflächen (siehe auch Abschnitt 2.5.2). Man unterscheidet Tenside nach der Art ihrer hydrophilen Gruppen. Handelt es sich hierbei um Alkohole, Zucker oder Ether, so werden diese nichtionisch genannt. Daneben gibt es noch anionische und kationische Tenside, bei denen die hydrophile Gruppe positiv bzw. negativ geladen ist. Eine Besonderheit stellen die *Perfluorierten Tenside* da, bei denen die Wasserstoffatome

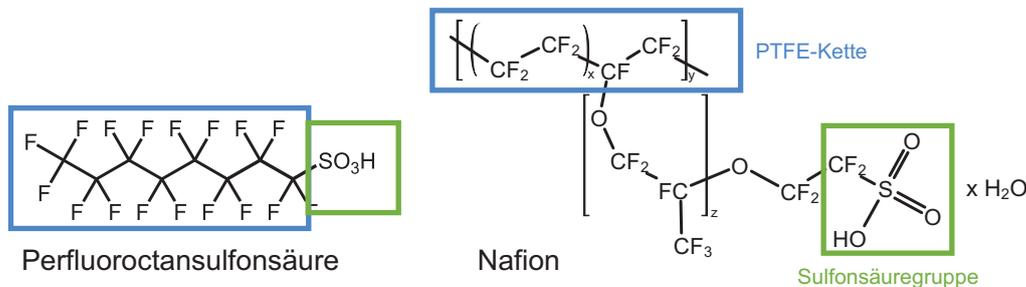


Abbildung 5.8.: Nafion[®] und Perfluorooctansulfonsäure

im Kohlenstoffgerüst vollständig durch Fluor ersetzt wurden. Im Gegensatz zu den erstgenannten Tensiden weist die perfluorierte Kohlenstoffkette einen lipophoben Charakter auf, d.h. sie weist sowohl Wasser als auch Öl ab. Sie sind chemisch und thermisch äußerst stabil und werden z.B. bei der Herstellung von wasserabweisendem Papier eingesetzt. Bei der Herstellung der Fluorpolymere PTFE und PVDF (Polyvinylidenfluorid) werden perfluorinierte Tenside als Emulgatoren verwendet. Eine Ähnlichkeit zu dem in Brennstoffzellen verwendeten Nafion[®] ist in Abb. 5.8 offensichtlich.

Amphiphile Polymere

Amphiphile Polymere besitzen ebenso wie Tenside eine hydrophile und eine lipophile Gruppe. Sie werden oft in wasserbasierten Lacken genutzt, da sie neben ihrer Funktion als grenzflächenaktive Substanz auch noch gute Werkstoffeigenschaften besitzen. Beispiele sind hier wasser verdünnbare Polyurethan- und Polymethacrylat-Lacke. Durch ihre deutlich höhere molare Masse sind diese Makromoleküle wesentlich träger, so dass sie im Gegensatz zu Tensiden beim Auftrocknen des Lacks keine hydrophilen Bereiche bilden, in denen die Wasserbeständigkeit des Lacks nicht mehr gegeben ist [Jah01].

Nachweis von Tensiden

Erstellt man eine Verdünnungsreihe, in der man die Konzentration des Tensids in einer wässrigen Lösung steigert, so stellt man bei Erreichen der Kritischen Micell Konzentration (cmc) bei einer Reihe von physikalischen Parametern Veränderungen fest (siehe auch Abb. 5.9:

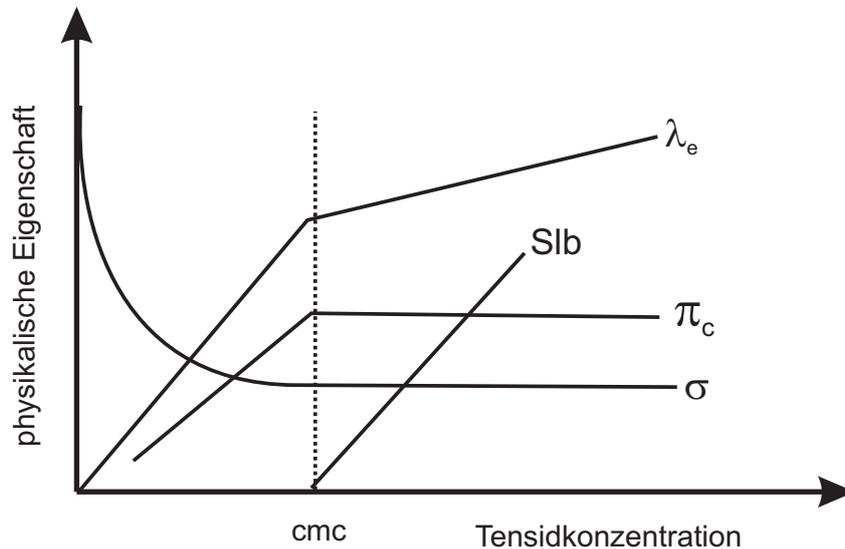


Abbildung 5.9.: Änderung der Eigenschaften in Abhängigkeit der Micell-Konzentration ([Jah01])

- Die Oberflächenspannung σ sinkt rapide und nähert sich beim Erreichen der cmc ihrem Minimalwert
- Die spezifische Leitfähigkeit λ_e steigt linear mit der Konzentration des Tensids und ändert ihre Steigung bei Erreichen der cmc
- Die Solubilisierung „slb“ hydrophober Stoffe beginnt mit Erreichen der cmc und steigt stetig
- Der osmotische Druck π_c steigt linear und bleibt beim Erreichen der cmc konstant

Da sich viele der o.g. Parameter beim Erreichen der Kritischen Micell-Konzentration charakteristisch ändern, ist die Bestimmung des cmc recht einfach möglich. Allerdings gelten die o.g. Beobachtungen ausschließlich für Tenside; bei amphiphilen Polymeren beobachtet man eine deutlich geringere Senkung der Grenzflächenspannung, so dass der Nachweis einer cmc als Tensidnachweis angesehen werden kann [Ant08].

5.4 Beschreibung des Emulsions-Syntheseverfahrens

5.4.1 Herstellung der Emulsion

Elicarb[®] Multiwall-Carbon Nanotubes (60 mg) werden mit 60 ml konzentrierter Schwefelsäure in ein Becherglas gegeben und unter Rühren mit einem Magnetrührer bei Raumtemperatur 10 min mit Ultraschall behandelt (Ultraschallgenerator UP100-H, Fa. Dr. Hielscher, 2 mm-Sonotrode). Die Säure wird durch Eingießen in 60 ml DE-Wasser unter Rühren verdünnt und anschließend über einen Filter abfiltriert (Vakuum 200 mbar, Filter: 47 mm Polycarbonat-Filter mit 0,4 µm Porengröße). Durch mehrmaliges Durchziehen von DE-Wasser wird die Restsäure entfernt. Der Einfülltrichter wird abgenommen und die Polycarbonatmembran mit zwei Pinzetten über einem Becherglas abgeschält, so dass das gesamte Filtersubstrat fast rückstandsfrei verwendet werden kann. Ein Austrocknen muss unbedingt verhindert werden, da sich die Nanotubes sonst zu einem kaum redispergierbaren Filz zusammenschließen (siehe auch 6.2.1). 60 ml Butylacetat werden zugegeben, die Mischung wird 10 min unter Ultraschalleinwirkung gerührt (⇒ Edukt 1). 130 mg Kaliumhexachloroplatinat (K_2PtCl_6 , Sigma-Aldrich No. 379859) werden in 10 ml auf ca. 50°C erwärmtem MilliQ[®]-Wasser unter Rühren gelöst (⇒ Edukt 2). Diese Menge entspricht bei vollständiger Reduktion 61,1 mg metallischem Platin. Edukt 1 und Edukt 2 werden zusammen mit 60 ml Ethylenglycol in einen 250 ml-Einhals-Rundkolben gegeben und unter Zugabe von 0,5 ml 5%iger Nafion[®]-D521-Lösung (entspricht ca. 20 mg festem Nafion[®]) unter Rühren erneut 15 min mit Ultraschall behandelt. Die Phasentrennung verschwindet und es entsteht eine grau-milchige Emulsion.

5.4.2 Synthese der Platinteilchen durch Wärmebehandlung

Der Kolben wird nun in ein Polyethylenglycol-Bad gegeben (Wärmeträgerflüssigkeit, bis 300°C stabil). Eine Heizplatte ($T_{\max} = 300^\circ\text{C}$) mit einem zweiten externen Temperaturcontroller wird genutzt, um die Wärmeträgerflüssigkeit auf 160°C zu erhitzen. Dabei werden beide Flüssigkeiten mit einem Magnetrührer gerührt, um einen guten Wärmeübergang zu gewährleisten. Auf den Kolben wird ein mit Brauchwasser (T ca. 18°C) betriebener Intensivkühler gesetzt. Die Mischung wird von Raumtemperatur auf 160°C (Wärmeträgertemperatur) erhitzt und 2 h gekocht. Beim Kochen verdampfen die niedrigsiedenden Bestandteile, kondensieren im Kühler und fließen wieder zurück in den Kolben. Nach 2 h wird die Heizung abgeschaltet und der Kolben entnommen. Nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur sind grobe schwarze Flocken auf dem Boden zu beobachten, darüber eine dünne hellgraue Flüssigkeitsschicht. Anschließend folgt eine Schicht aus transparenter Flüssigkeit mit einzelnen schwarzen Flocken, die eine Phasengrenze zur unteren Flüssigkeitsschicht aufweist. Offensichtlich wurden durch den Kochvorgang die meisten CNT-Partikel in die Ethylenglycol-Phase überführt, wodurch sich das Butylacetat aufgrund der

geringeren Dichte an der Oberfläche ansammelt. Der Inhalt des Kolbens wird wie bereits oben beschrieben abfiltriert. Man beobachtet eine deutlich längere Filtrationsdauer, die vermutlich durch das Verstopfen der Poren durch Nafion[®] entsteht. Der Filterkuchen wird mit einer 1:1-Mischung aus Isopropanol und DE-Wasser dreimal gespült und durchgezogen. Die abfiltrierte Flüssigkeit ist farblos und transparent und weist eine Phasengrenze auf. Anschließend wird im feuchten Zustand der Polycarbonatfilter vom Filterkuchen getrennt und dieser in einem Becherglas mit 60 ml einer 1:1 Mischung aus Isopropanol und MilliQ[®]-Wasser aufgefüllt. Dann werden dann je nach Experiment noch Nafion[®]-Lösung und/oder eine Suspension aus PTFE-Teilchen in unterschiedlichen Mengen zugegeben. 10 min Ultraschallbehandlung unter Rühren erzeugt eine Dispersion („Tinte“), die zum Verarbeiten mit der Airbrushpistole geeignet ist.

5.4.3 Synthese von Pt/Ru-Mischkatalysatoren

Für den Betrieb einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle wird ein Platin-Ruthenium-Mischkatalysator benötigt. Das in 5.4 beschriebene Verfahren wurde daher modifiziert, um neben Platin auch Ruthenium auf den MWNTs abzuscheiden. Hierzu wurde Ruthenium-III-Chlorid als Precursor verwendet. Bei Ruthenium-III-Chlorid handelt es sich um einen wasserlöslichen schwarzbraunen Feststoff, der hygroskopische Eigenschaften aufweist. Die Substanz liegt daher oft als Hydrat mit veränderlichem Wasseranteil vor ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Die o.g. Synthesevorschrift wurde dahingehend abgewandelt, dass das Ruthenium-III-Chlorid in Wasser gelöst und der Lösung zugegeben wird. Auch hier bildete sich nach der Behandlung mit Ultraschall eine Emulsion. Nach dem Kochen war das Filtrat allerdings dunkelbraun, was eine unzureichende Reduktion des Rutheniums nahelegt. Daher wurde eine sequenzielle Synthesevorschrift entwickelt. Hierbei wurde das Ruthenium-III-Chlorid nach der Erzeugung der Platinteilchen in einem zweiten Schritt in reinem Ethylenglycol gelöst und ohne Wasser- oder Butylacetat-Zusatz unter Rückfluss gekocht und abfiltriert, nachdem es über Nacht abgekühlt und gerührt wurde. Das entstehende Filtrat war nur noch schwach bräunlich und transparent und zeigte damit eine gute Umsetzung zu metallischem Ruthenium an.

5.4.4 Entwicklung der Synthese-Berechnungstabelle

Um die Berechnung der Mengenverhältnisse für jede Synthese zu vereinfachen und zu vereinheitlichen, wurde ein auf einer Excel-Tabelle basierender Syntheserechner entwickelt. Dieser besteht aus drei Tabellen: „In-Out“, „storage“ und „Pt-Ru-PTFE-calc“. In-Out bezeichnet hierbei die Haupttabelle; hier werden die Eingabeparameter entgegengenommen und die fertige Synthesevorschrift angezeigt. Tabelle *storage* speichert verschiedene Variablen, die sich nicht zu häufig ändern wie z.B. die Menge an H_2SO_4 , die zur Reinigung der MWNTs benötigt wird.

Tabelle In-Out

In den gelb unterlegten Bereichen sind die Quelldaten einzugeben (siehe 5.10). Die Felder B4-5

	A	B	C
1	Input		
2			
3	spraydrying MEAs		
4	Cells		3
5	Cell area		9,6 cm ²
6	Pt loading (one side)		1,0 mg/cm ²
7	Ru loading (one side)		0,0 mg/cm ²
8	m_nafion/m_sum		25%
9	m_ptfe/m_sum		0%
10	m_CNT/(m_Pt+m_Ru)		100%
11			
12	Analysis		
13	No of TEM-Samples		1
14	No of XRD-Samples		1
15	No of CV-Samples		1
16			
17	Losses		
18	Ru deposition losses		0%
19	Pt deposition losses		0%
20	CNT cleaning losses		0%
21	Nafion process losses		0%

Abbildung 5.10.: Eingabebereich der Synthese-Berechnungstabelle

geben hier die Anzahl der herzustellenden MEAs und deren Fläche an. Weiterhin kann mittels B6/B7 die auf jeweils eine Membranseite bezogene gewünschte Flächenbeladung an Edelmetall (Platin/Ruthenium) spezifiziert werden. Die Felder B8/B9 bezeichnen das Verhältnis der Zuschlagstoffe relativ zur gesamten Feststoffmasse. Hierbei wird Nafion[®] vor dem Kochen zugegeben, PTFE erst danach. Feld B10 gibt die prozentuale Beladung des Kohlenstoffträgers mit Metall an. Ein Wert von 100 % bedeutet, dass MWNTs und Katalysator dieselbe Masse haben. Mit Hilfe der Felder B13-15 werden für die spätere Analyse notwendige Probenmengen berücksichtigt. Ebenso können in den weiteren Zeilen Zuschläge für Verluste angegeben werden, die durch die Verarbeitung in einzelnen Prozessschritten entstehen.

Mit Hilfe der in der Tabelle *storage* abgelegten Daten wird eine vollständige Synthesevorschrift erstellt (vollständiges Beispiel im Anhang: Abbildung A1). Dabei erhält die Probe eine Kennzahl, die den prozentualen Massenanteil der verwendeten Stoffe angibt (teilweise gerundet). So bezeichnet 38MWNT-38Pt-0Ru-25Naf-0Tef einen Katalysator mit einem Nafion[®]-Massenanteil von 25 % und einer Edelmetallbeladung der MWNTs von 50 wt %. Die In-Out-Tabelle kann ausgedruckt und im Labor bearbeitet werden. Alle hergestellten Proben erhalten eine fortlaufende Nummer in der Datumsform DDMMYY-n. Damit ist eine Identifizierung der Probe bei den folgenden Analyseschritten möglich.

5.5 Platin-Abscheidung mittels Puls-Galvanotechnik

Neben der chemischen Abscheidung von Platin wurde auch die elektrochemische Abscheidung getestet.

Aufbau

Bei der Galvanotechnik handelt es sich um ein bekanntes Verfahren zur Erzeugung metallischer Schichten, durch das Metallionen eines Elektrolyten durch elektrischen Strom reduziert werden. Im industriellen Maßstab findet es Anwendung hauptsächlich in der Oberflächenveredlung. Hierbei steht meist das Erzeugen einer dünnen aber geschlossenen metallischen Schicht im Vordergrund. Zur Anwendung in der Katalyse ist es jedoch notwendig, die Metallpartikel möglichst fein zu verteilen, ohne dass bereits vorhandene Partikel weiter wachsen. Dies ist mit Hilfe der Puls-Galvanotechnik möglich. Zoval et al. [ZLGP98] nutzten diese Methode zur Abscheidung von Platin auf HOPG (highly oriented pyrolytic graphite).

Aufbau

Folgender schematischer Aufbau wurde genutzt, um Platin auf eine Elektrode aus Carbon Nanotubes abzuscheiden (Abb. 5.11): Eine runde Elektrode aus Carbon Nanotubes ($d = 37 \text{ mm}$), die

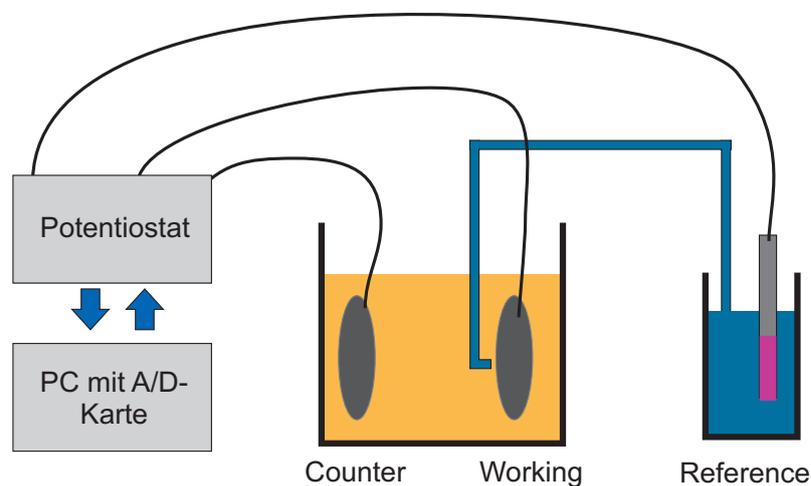


Abbildung 5.11.: Schema der Galvanik-Anordnung

mit Hilfe des Buckypaper-Verfahrens hergestellt wurde (siehe 6.2.2), wird über in Epoxidharz eingegossene Magneten auf einer Scheibe aus Carbon Cloth fixiert. Diese wird elektrisch über einen Platindraht kontaktiert und mit dem Ausgang „Working Electrode“ des Potentiostaten (EG & G 273) verbunden. Auf der Gegenseite dient eine ebenso große Scheibe aus Carbon Cloth als Gegenelektrode (Counter-Electrode). Eine Silber-/Silberchlorid-Referenzelektrode taucht in gesättigte Kaliumchloridlösung ein. Ein ebenso mit KCl-Lösung gefüllter Schlauch, der am Ende mit einer eingeschmolzenen Glasfritte abgeschlossen ist, dient als „Salzbrücke“ und stellt einen ionenleitenden Kanal von der Referenz- zur Arbeitselektrode her. Die Zelle ist mit 0,1 M Perchlorsäurelösung gefüllt, in dem Platinsalz gelöst wurde ($0,005 \text{ M K}_2\text{PtCl}_6$). Die Ansteuerung des Potentiostaten erfolgte mit Hilfe von Labview über die Programmierung einer Zeit/Potentialfolge via GPIB-Schnittstelle. Strom und Spannung wurden durch eine A/D-Karte über die analogen Ausgänge des Potentiostaten aufgezeichnet und am Bildschirm dargestellt. Der Potentiostat verfügt sowohl über den potentiostatischen als auch über den galvanostatischen Betriebsmodus.

Je nach Modus nutzt der Potentiostat entweder das Potential zwischen Referenz- und Arbeitselektrode oder den Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode als Regelgröße, deren Sollwert vorgegeben werden kann.

Arbeitsprinzip

Aufgrund ihrer positiven Ladung sind die im Elektrolyt vorhandenen Pt^{2+} -Ionen von einer Solvatisierungshülle aus gerichteten Wassermolekülen umgeben. An der Arbeitselektrode werden durch den Stromfluss Elektronen bereitgestellt, die die Platin-Ionen neutralisieren. Dies führt zur Abscheidung von metallischem Platin auf der Arbeitselektrode. Durch die Abscheidung als metallisches Platin kommt es in der direkten Umgebung der Partikel zu einer Verarmung an weiteren Pt^{2+} -Ionen, so dass sich dort nur selten neue Nukleationskeime abscheiden. Bei konstantem Strom lagert sich allerdings neues Material bevorzugt an bereits bestehende Platinpartikel an, was zu einem Anwachsen der Partikelgröße führt. Bei der Pulsdeposition folgt auf einen kurzen Strompuls eine vergleichsweise lange Pause. In dieser Erholungszeit können durch Diffusionsprozesse die Ionenkonzentrationsunterschiede direkt an der Arbeitselektrode ausgeglichen werden. Beim nächsten Puls können dann durch die gleichmäßigte Ionenkonzentration neue Partikel entstehen. Durch die Integration des Strompulses über die Zeit ist es theoretisch möglich, die Ladungsmenge zu bestimmen, welche auf die Arbeitselektrode fließt. Über die Ladungsmenge kann dann auf die Masse der abgeschiedenen Platinpartikel geschlossen werden, so dass eine genaue Steuerung der aufgebrachten Katalysatormenge möglich ist. Dies gilt allerdings nur, solange ggf. auftretende Nebenreaktionen in Art und Umfang bekannt und berechenbar sind.

Potentiostatischer Betrieb

Bei der Vorgabe einer Potential-Pulsfolge (Abbildung 5.12) wird durch den Potentiostaten zunächst ein sehr hoher Strom erzeugt, um das geforderte Potential aufzubauen. Dieser nimmt exponentiell entsprechend der Aufladungscharakteristik eines Kondensators ab. Bei fallender Potentialflanke kehrt sich die Stromrichtung um. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich durch das als Elektrode verwendete Buckypaper eine hochkapazitive Doppelschicht zwischen Elektrolyt und Festkörper aufbaut. Durch die rechteckförmige Potentialänderung kommt es zu einem sehr hohen Stromfluss, bis sich an der Referenzelektrode das gewünschte Potential aufgebaut hat. Integriert man nun über eine komplette Pulsperiode, müsste sich die von der Doppelschicht aufgenommene und abgegebene Ladung kompensieren. Der verbleibende Rest entspricht dann der Ladungsmenge, die zur Abscheidung des Platins verwendet worden ist, sofern keine Nebenreaktionen stattfinden. Tatsächlich konnte bei Vorgabe einer sehr langsamen Pulsfolge (4 sec aus, 1 sec ein) eine positive Ladungsmenge aufgezeichnet werden (Abb. 5.12). Die Einflüsse der großen Kapazität dürften bei schnellerer Puls-Pausen-Folge allerdings noch wesentlich gravierender ausfallen, so dass es bei der Berechnung der Ladungsmenge zu großen Messabweichungen kommt. Zudem ist fraglich, ob die elektrochemischen Prozesse an der Referenzelektrode

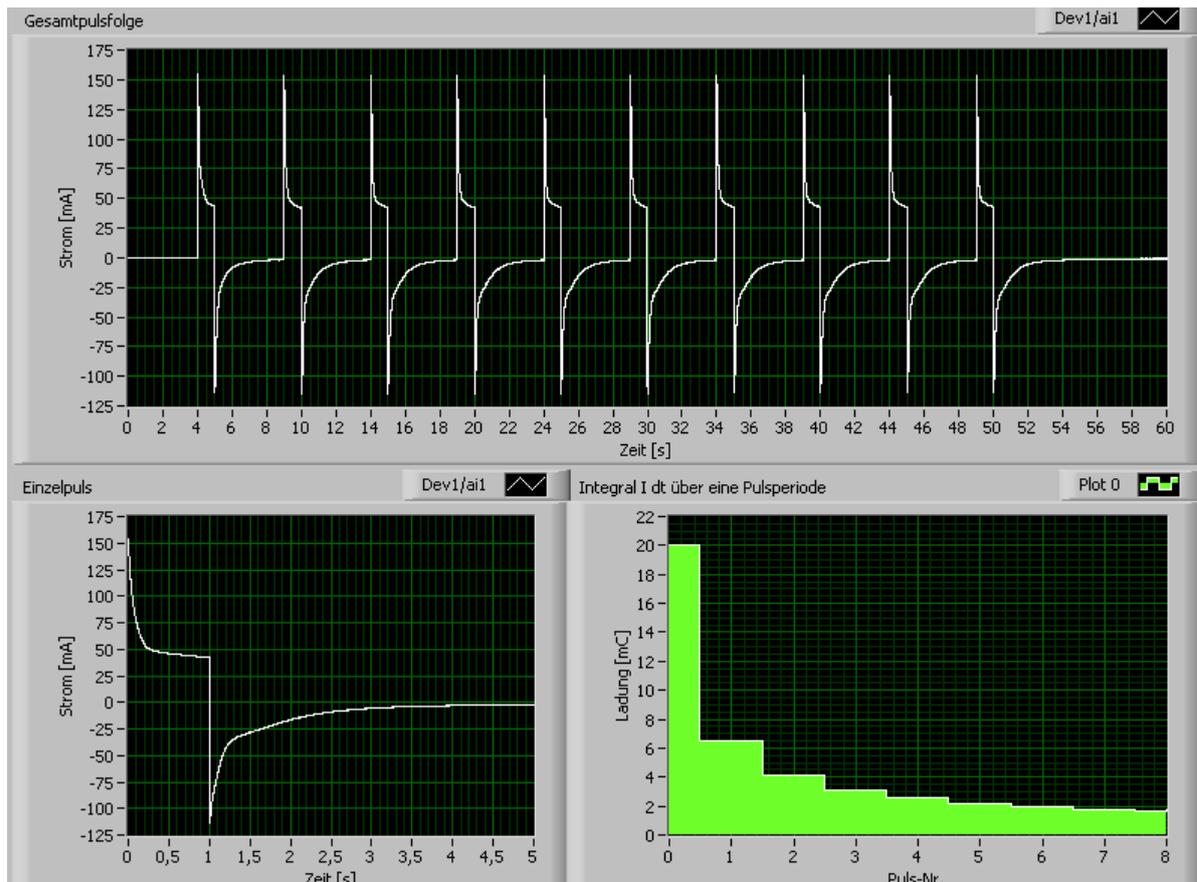


Abbildung 5.12.: Test einer langsamen Pulsfolge

den Pulsen folgen können. Da diese einen Einfluss auf die Regelgröße des Potentiostaten hat, ist deren dynamisches Verhalten sehr wichtig.

Galvanostatischer Betrieb

Im galvanostatischen Modus wurde anstelle einer Potential-Pulsfolge eine Strom-Pulsfolge vorgegeben, die der Potentiostat bereitstellte. Dabei wurde die Spannung zwischen den Elektroden so lange erhöht, bis sich ein entsprechender Stromfluss einstellt. Erhöht sich das Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, so findet ab einem bestimmten Potential (ca. 1,2 V) die Wasserzerlegung statt. Somit wird die auf die Arbeitselektrode fließende Ladung in einem unbekanntem Verhältnis zwischen der Wasserzerlegung und der Platinabscheidung aufgeteilt, was eine Berechnung der abgeschiedenen Platin-Menge unmöglich macht. Abbildung 5.13 zeigt eine galvanostatische Pulsfolge im Zeitverlauf. Im kleinen Bild rechts unten ist der letzte Puls vergrößert dargestellt. Man erkennt, dass das Potential der Zelle mit zunehmender Pulsanzahl ins Negative geht. Während des Stromflusses wird das Potential noch weiter abgesenkt. Aufgrund mangelnder Stabilität wurde in diesem Experiment auf die Referenzelektrode verzichtet. Die Potentialangabe bezieht sich damit auf das Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. Trotz umfangreicher Versuchsreihen war eine sinnvolle Anwendung dieser Technologie zur Abscheidung von nanoskaligen Edelmetallpartikeln auf Carbon Nanotube Buckypapers nicht er-

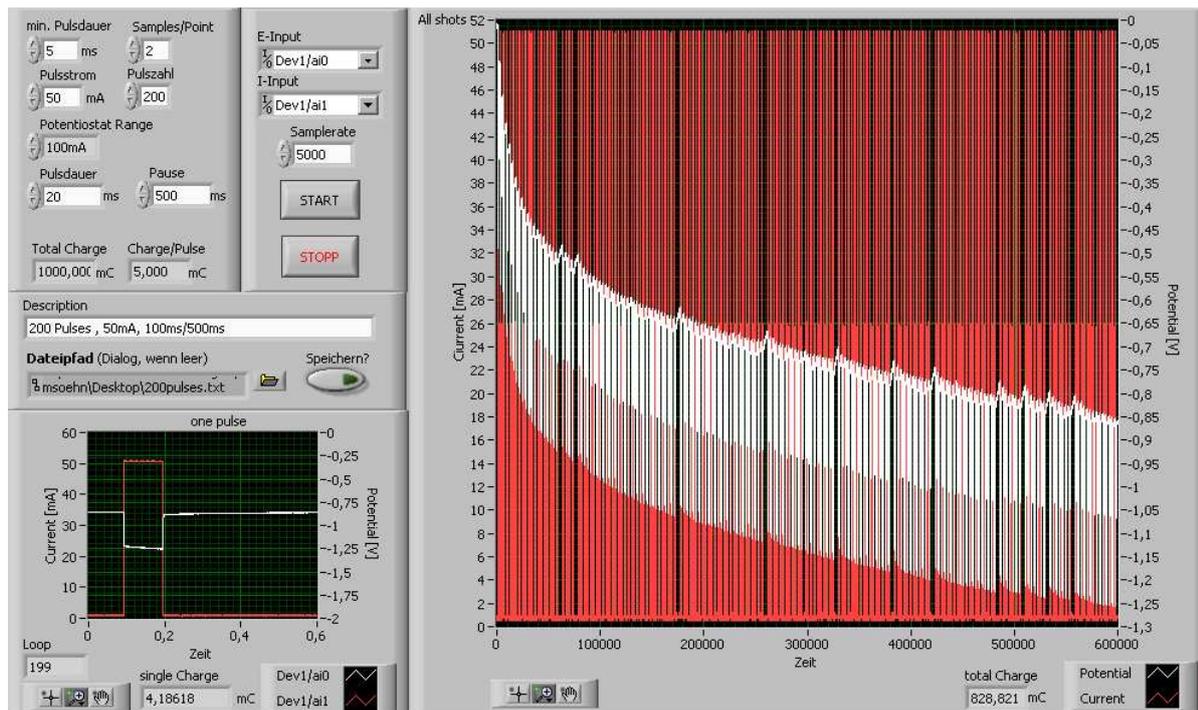


Abbildung 5.13.: Galvanostatische Pulsfolge

folgreich. Nach 8000 Pulsen wurde das Substrat durch TEM untersucht, es konnten aber keine Platinteilchen nachgewiesen werden. Coutanceau et al. [CRL⁺04] berichten über die elektrochemische Abscheidung von Pt-Ru-Teilchen auf Kohlenstoff-Substraten. Aber auch sie kommen zu dem Schluss, dass eine einfache Berechnung der Ladungsmenge nicht genügt, um die Platinmenge abzuschätzen. Aufgrund der unzureichenden Resultate wurde die Puls-Galvanotechnik zur Erzeugung von Platin auf Carbon-Nanotube-Elektroden daher nicht weiter verfolgt.

6 Herstellung von Brennstoffzellen-Elektroden

Das Herstellungsverfahren für Brennstoffzellenelektroden ist von großer Bedeutung für die korrekte Funktionsweise. Die Leistung einer Brennstoffzelle ist in erheblichem Maß von der Morphologie der Elektrodenschicht und der Menge an Katalysatormaterial pro Flächeneinheit abhängig. Ziel ist das gleichmäßige und reproduzierbare Auftragen des geträgerten Katalysators in definierter Menge auf eine Nafion[®]-Membran. Man unterscheidet hier zwischen Verfahren, in denen das Elektrodenmaterial zunächst mit einer flüssigen, meist wasserbasierten Phase gemischt wird und Verfahren, bei dem das Elektrodenmaterial als Pulver in trockener Form aufgebracht wird. Anschließend wird das Lösungsmittel z.B. durch eine thermische Behandlung ausgetrieben. Dies setzt voraus, dass das verwendete Elektrodenmaterial gut im verwendeten Lösungsmittel dispergierbar ist und dass dieses der Nafion[®]-Membran keinen Schaden zufügt. Zudem muss beachtet werden, dass das verwendete Lösungsmittel zur Quellung der Nafion[®]-Membran führen könnte, weshalb zumindest bei wasserbasierten Verfahren eine flächige Fixierung der Membran notwendig ist, um Verwerfungen zu vermeiden. Das Decal-Verfahren, welches von Wilson/Gottesfeld [WG92a] genutzt wird, vermeidet dieses Problem durch das Trocknen der Elektrode auf einem Träger, bevor dieser auf die Nafion[®]-Membran aufgepresst wird. Im Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) wurde ein Verfahren entwickelt, das Katalysator und Träger direkt in Pulverform trocken auf die Nafion-Membran aufbringt [GK02]. Dies vermeidet alle Nachteile wasserbasierter Verfahren, bedingt aber einen großen technischen Aufwand.

6.1 Konditionieren von Nafion

Bevor die Elektrode auf die Nafion[®]-Membran aufgebracht wird, muss diese zunächst konditioniert werden. Nafion[®] wird in trockener Form entweder auf Rollen oder in Blättern von 30 cm Kantenlänge geliefert. Vor der Verwendung wird es zunächst in passende Stücke geschnitten (ca. 6 cm Kantenlänge) und anschließend in ein Bad aus verdünnter Schwefelsäure (1 M H₂SO₄) und ca. 3% Wasserstoffperoxid gelegt. Bei 80°C und gelegentlichem Rühren werden so organische Verunreinigungen durch das Wasserstoffperoxid entfernt und Fremdionen (z.B. Na⁺) durch H⁺-Ionen ersetzt. Nach 2 h werden die Membranstücke mit Hilfe einer Pinzette entnommen und in MilliQ[®] Wasser gespült. Anschließend werden sie in einem lichtdichten Behälter in MilliQ[®]-Wasser bis zu ihrer Verwendung gelagert. Wird die Membran auf dem Sprühtisch mit dem

Airbrush-Verfahren beschichtet, so kann sie direkt in nasser Form verwendet werden. Für alle anderen Anwendungen (DECAL-Technik, Heißpressen) ist die trockene Form vorteilhafter. Hierzu wird die Membran ca. 2 h im Umluft-Ofen bei 120°C auf einem Teflonblatt getrocknet. Durch den Wasserverlust schrumpft die Membran. Durch ungleichmäßige Feuchteverteilung können sich während des Trocknens Verwerfungen bilden, die jedoch bei weiterem Trocknen verschwinden.

6.2 Elektroden auf Basis von Carbon Nanotubes

Alle in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zum Herstellen einer dünnen Elektrodenschicht basieren auf einem Verfahren, bei dem der Feststoff möglichst homogen in einer Flüssigkeit dispergiert wird (Suspensionen/Dispersionen). Hierbei ist die Flüssigkeitsmasse deutlich höher als die Masse der Feststoffe (ca. 1 mg Feststoff auf 1 ml Flüssigkeit). Dies führt zu einer verbesserten Handhabung kleiner Mengen. Stoffe im mg-Maßstab können daher einfach mit einer Pasteurpipette entnommen und dosiert werden. Besonders bei CNTs ist die hohe Flüssigkeitszugabe auch notwendig, um die Viskosität der Suspension in vertretbarem Rahmen zu halten. Das hohe Quellvermögen der CNTs führt bei zu geringer Flüssigkeitsmenge und guter Dispergierung zu einer breiartigen Masse, die sich kaum mittels Sprühtechnik verarbeiten lässt.

6.2.1 Dispersionen aus Carbon Nanotubes

Definition

Jander/Blasius bezeichnen in [JB88] Suspensionen als ein heterogenes Stoffgemisch aus einer Flüssigkeit und darin fein verteilten Feststoffen. Diese werden mit Hilfe geeigneter Aggregate (Rührer, Ultraschall, Mühle) und ggf. Dispergiermitteln in der Flüssigkeit verteilt und dort in Schwebelage gehalten. Durch Schwerkrafteinfluss kommt es nach einiger Zeit zu einer Trennung des Stoffgemischs. Dies kann z.B. durch grenzflächenaktive Substanzen wie Tenside verlangsamt werden. Als Dispersionen werden Suspensionen bezeichnet, bei denen die Feststoffe eine Teilchengröße von max. 1 μm aufweisen. Beispiele hierfür sind z.B. Dispersionsfarben. Hier werden feste Pigmente in einer flüssigen Phase stabil gehalten. Diese Ähnlichkeit erlaubt es, Verfahren zur Aufbringung von Farbe (Airbrush, Siebdruck) auch für die Herstellung einer dünnen Elektrodenschicht zu nutzen. Eine wesentliche Voraussetzung hierfür ist allerdings die Herstellung einer quasihomogenen und langzeitstabilen Dispersion.

Herstellen einer Dispersion

Durch die großen strukturellen Unterschiede zwischen Carbon Nanotubes und dem bislang für die Elektrode verwendeten konventionellen Kohlenstoffmaterial (z.B. Ruß Vulcan XC-72) sind auch die dort verwendeten Verfahren zur Herstellung einer Elektrode nicht direkt übertrag-

bar. Carbon Nanotubes haben ein weitaus größeres Aspektverhältnis (Länge zu Breite) als die verwendeten Ruße, welche kaum eine Fernordnung aufweisen. Aufgrund schwacher Bindungskräfte neigen sie zur Agglomeration. Diese Agglomerate sind bei der weiteren Verarbeitung störend, so verstopfen sie z.B. die feine Düse einer Airbrush-Pistole. Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung einer stabilen wasserbasierten Dispersion aus Carbon Nanotubes. Eine geläufige Methode besteht in der Zugabe eines Tensids (z.B. Natriumdodecylsulfat), um die Oberflächenspannung des Wassers zu senken, wie sie z.B. von Jiang [JGS03] untersucht wurde. Es wird angenommen, dass ein Teil des Tensides an den CNTs haften bleibt. Dies könnte zu unbeabsichtigten Nebeneffekten führen. Durch die Behandlung der CNTs mit konzentrierten mineralischen Säuren werden laut Quintus [Qui02] -OH- und -COOH-Gruppen an den CNTs erzeugt. Diese sind aufgrund ihrer polaren Struktur zudem hydrophil und führen daher zu einer leichteren Dispergierbarkeit der CNTs. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit bei allen verwendeten CNT-Materialien bestätigt werden. Neben der Einführung funktioneller Gruppen dient die Säurebehandlung hauptsächlich dem Reinigen der CNTs von ggf. noch vorhandenen metallischen Katalysatorpartikeln (Fe, Ni), die für den Syntheseprozess der CNTs erforderlich waren. Details zur Reinigung von CNTs sind in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Die hydrophilen Eigenschaften der CNTs bleiben nach der Säurebehandlung bestehen, wenn darauf geachtet wird, dass die entsprechende Schicht niemals komplett austrocknet. So ist es möglich, auch ohne Zugabe eines zusätzlichen Tensids eine sprühfähige Tinte auf der Basis einer 1:1-Mischung aus Isopropanol und Wasser herzustellen, welche dann auf die Membran aufgetragen wird.

Einsatz von Ultraschall

Bei allen Dispergierungsverfahren ist allerdings die Zuführung mechanischer Energie notwendig, um CNTs und das Lösungsmittel gut zu vermischen. Beste Ergebnisse wurden durch den Einsatz von Ultraschall (Hielscher UP 100H) erzielt. Ein Generator erzeugt hier Ultraschallwellen, die über eine Sonotrode aus Titan in die Flüssigkeit eingeleitet werden. Die Stirnfläche der Sonotrode beträgt nur 2-3 mm, was zu einer sehr hohen Energiedichte führt. Durch die Schallwellen entstehen in der Flüssigkeit Bereiche mit hohem und niedrigem Druck. Die dadurch auftretenden Scherkräfte sind stark genug, um die zwischen den CNTs herrschenden Bindungskräfte kurzzeitig aufzuheben. Hierdurch werden parallel zueinander angeordnete CNTs aufgebrochen und das Eindringen von Flüssigkeit ermöglicht. Durch gleichzeitiges mechanisches Rühren wird sichergestellt, dass die gesamte Flüssigkeit in den Wirkungsbereich der Sonotrode gerät. Durch das Dispergieren der CNTs beobachtet man eine deutliche Erhöhung der Viskosität der Flüssigkeit. Bei längerer Beschallungsdauer oder zu hohen Energiedichten kommt es auch zum Zerschneiden der CNTs, d.h. die mittlere Länge der CNTs wird mit zunehmender Beschallungsdauer kürzer. Eine negative Auswirkung auf die Funktionsfähigkeit der Elektrodenoberfläche konnte bei den hier angewendeten Ultraschallzeiten allerdings nicht festgestellt werden. Nach Lebert [Leb09] hat das verwendete Verfahren zum Herstellen einer Dispersion allerdings einen hohen

Einfluss auf die Leitfähigkeit der hiermit hergestellten Schichten. Er kommt zu dem Schluss, dass die mit konzentrierter Salpetersäure und Ultraschall behandelten SWNTs eine ca. 10-fach höhere Leitfähigkeit aufweisen als SWNTs, die ausschließlich mit Hilfe von Tensiden dispergiert wurden.

Effekte beim Verdampfen des Lösungsmittels

Beim Auftragen der Masse auf eine Fläche und anschließendem Trocknen „verfilzen“ die Nanotubes und bilden eine papierartige Schicht mit hoher Reißfestigkeit. Das Volumen der Schicht nimmt durch das Verdampfen des Lösungsmittels stark ab, wodurch es zu einer starken Schrumpfung kommt. Besteht der Untergrund aus einem Material mit niedriger Adhäsion wie z.B. PTFE, so verringert sich die Gesamtfläche auf ca. 25 %. Zusätzlich tritt bei vollständiger Trocknung ein hydrophober Effekt auf, d.h. das getrocknete Substrat schwimmt auf Wasser. Dies ist in Abb. 6.1 gut zu sehen. Die Kantenlänge des Substrats beträgt nur noch ca. 25 mm, obwohl es auf einer Fläche von 25 cm² aufgetragen wurde. Wird die Dispersion auf ein Substratmaterial

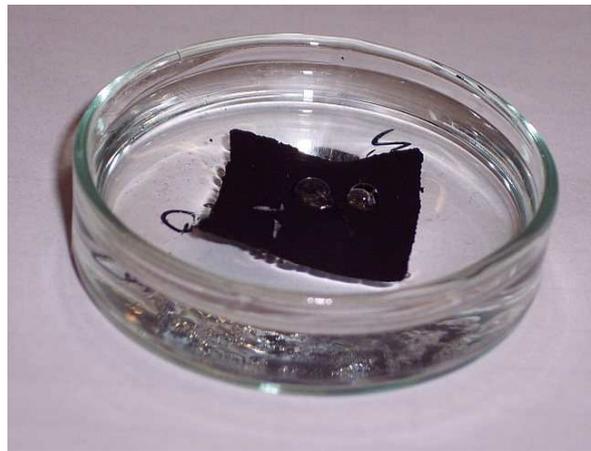


Abbildung 6.1.: Getrocknetes SNWT-Substrat

mit hoher Adhäsion aufgetragen (wie z.B. Nafion[®]), so kommt es beim Antrocknen zu einer starken Rissbildung. Dies muss durch geeignete Maßnahmen verhindert werden. Diese Rissbildung tritt auch bei dem DECAL-Verfahren auf, wodurch sich dieses nicht für die Herstellung von Elektroden aus CNTs empfiehlt. Zwei Möglichkeiten (Buckypaper, Airbrush) der Herstellung einer homogenen Elektrode werden im Folgenden beschrieben.

6.2.2 Buckypaper

Als Buckypaper bezeichnet man eine dünne Schicht aus ungeordneten Carbon Nanotubes, die durch Filtration aus einer Dispersion hergestellt wird. Der Name leitet sich von den Buckminster Fullerenen ab, siehe auch Erläuterungen zu Abb. 3.1. Zum Herstellen eines Buckypapers wird eine gewisse Menge (max. 50 mg) SWNT/MWNT in deionisiertem Wasser dispergiert, die zuvor durch eine Säurebehandlung wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, gereinigt wurden. An-

schließlich wird die Dispersion abfiltriert, wobei die CNTs auf der Oberfläche des Filters eine papierartige Schicht bilden. Zu diesem Zweck wurde ein Filter hergestellt, bei dem eine feinkörnige Glasfritte (Porösität 3) bündig in einen Glasrichter eingeschmolzen wurde. Anschließend

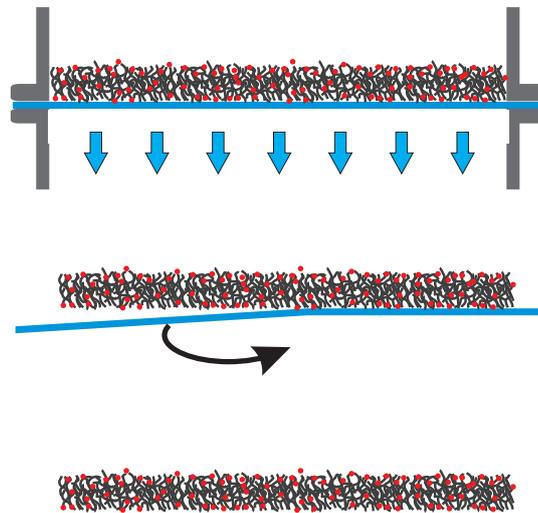


Abbildung 6.2.: Schemazeichnung Filtration

wird eine dünne Polycarbonat-Filtermembran aufgelegt (Carl Roth, Polycarbonat Membranfilter 0,4 μm Porengröße, 10 μm Dicke, $d = 47$ mm, hier blau gezeichnet) und ein Glasrichter aufgesetzt. Nach Anlegen eines Vakuums von ca. 200 mbar wird die Dispersion aufgegossen und das Wasser in eine Saugflasche abgezogen. Es verbleibt eine mattschwarze Schicht mit homogener Dicke. Die Restfeuchte kann durch langsames Trocknen entfernt werden. Dabei muss der Rand des Polycarbonats allerdings beschwert werden, da sich das Buckypaper sonst zusammenrollt. Dieses Zusammenrollen macht die Handhabung des Materials schwierig und kann auch durch das Beschweren nicht vollständig verhindert werden. Im feuchten Zustand kann das Substrat bei Mengen > 20 mg problemlos und annähernd rückstandsfrei durch Abziehen der Polycarbonat-Schicht entfernt werden. Eine AFM-Aufnahme eines trockenen SWNT-Buckypapers zeigt Abb. 6.3.

6.2.3 Heißpressen

Das Heißpressen ist eine Methode, um Materialien unter Druck und erhöhter Temperatur miteinander zu verbinden. Diese Methode wurde genutzt, um direkt aus zwei CNT-Buckypapers und einer Nafion[®]-Membran eine MEA herzustellen. Um das Abziehen der Polycarbonat-Folie zu verbessern, wurde vor dem Abfiltrieren 1 ml einer 0,1 %igen PTFE-Suspension mit 10 ml Wasser gemischt und zunächst durch den Filter gezogen. Anschließend wurden Buckypapers aus CNTs wie oben beschrieben hergestellt und feucht gelagert, um ein Zusammenrollen des Materials zu verhindern. Anschließend wurden diese mit der CNT-Seite auf eine Nafion[®]-117-Membran gelegt und mit je einer Teflon[®]-Folie bedeckt. Zwei Blöcke aus Edelstahl mit 30 mm

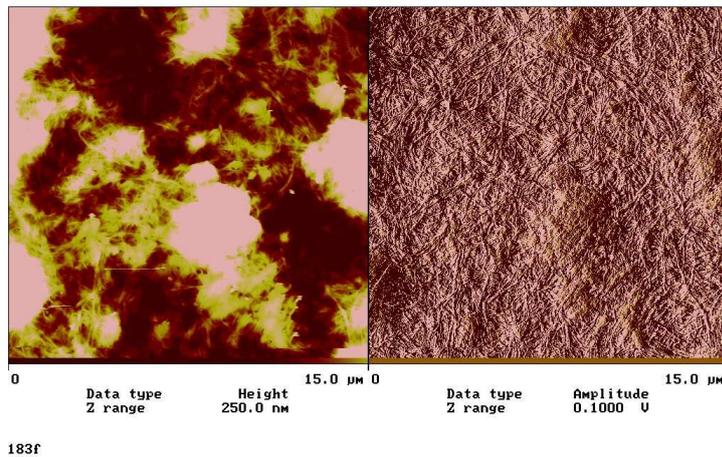


Abbildung 6.3.: AFM-Oberflächenaufnahme eines SWNT-Buckypapers [Leb09]

Dicke wurden mit Heizpatronen und einer Temperaturregelung versehen. Zwischen diese Blöcke wurde die Sandwich-Anordnung aus Nafion[®]-Membran und CNT-Elektroden gelegt und mit Hilfe einer ölhydraulischen Handpresse (Presskraft 10 kN, Temperatur: 135°C, Zeit: 5 min) verpresst. Vorteilhaft ist, dass nahezu das gesamte Katalysatorsubstrat verarbeitet wird und kaum Verluste entstehen.

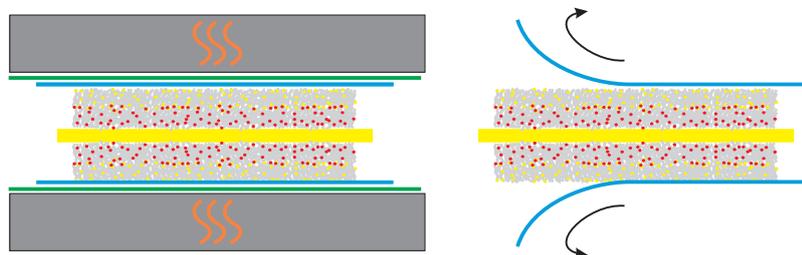


Abbildung 6.4.: Schemazeichnung: Heißpressen

6.2.4 Sprühtrocknen/Airbrush

Airbrush ist ein gängiges Verfahren zum feinverteilten Auftragen von Farbstoffen auf eine feste Oberfläche. Es ermöglicht sehr homogene Schichten und weiche Farbübergänge. Das Auftragen der Farbe erfolgt mit Hilfe einer Airbrushpistole. Komprimiertes Gas (z.B. Druckluft oder Stickstoff) wird dabei durch eine enge Düse geleitet, welche sich anschließend aufweitet. Durch diese Verengung erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit stark. Nach den Gesetzen von Bernoulli führt dies zu einem verringerten Druck. An dieser Stelle befindet sich eine konzentrische Düse, die durch das Zurückziehen einer Nadel freigegeben werden kann. Durch den Unterdruck und Schwerkrafteinfluss fließt nun Farbe von einem auf der Pistole befindlichen Vorratsbehälter durch die Düse und wird vom schnellen Gasstrom in feine Sprühtropfchen zerlegt, die sich aus-

gehend von der Düse kegelförmig ausbreiten. Diese werden vom Gasstrom auf die zu beschichtende Oberfläche geführt, wodurch dieses Verfahren auch an senkrechten Flächen einsetzbar ist. Durch den Gasstrom ergibt sich leider auch ein gewisser Anteil an Overspray, d.h. eine gewisse Menge der zu sprühenden Substanz erreicht nicht die Zielfläche. Für alle hier verwendeten MEAs wurde die Airbrushpistole „Evolution 2 in 1“ der Firma Harder und Steenbeck mit einer 0,2 mm-Düse verwendet und mit Stickstoff bei 1,5 bar betrieben.

Unter „Sprühtrocknung“ versteht man normalerweise das feinverteilte Eindüsen einer Suspension oder Lösung in einen Strom aus heißem Gas. Aufgrund der hohen Oberfläche trocknen die Sprühtröpfchen innerhalb Millisekunden innerhalb des Gasstroms und fallen als feines Pulver zu Boden. Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren kombiniert die Vorteile beider Verfahren.

Aufbau des Sprühstands

Da sich die Nafion[®]-Membran durch inhomogene Wasseraufnahme/-abgabe verformt (siehe auch Abschnitt 2.3.1), wird die Membran durch einen Vakuumentisch fixiert. Dazu wurden in eine Hohlplatte feine Löcher gebohrt und diese mit einer gelochten Teflon-Folie abgedeckt. Um eine exakte Form der Elektrode zu erhalten wird auf die Membran eine Maske mit entsprechender Form gelegt und diese mit Gewichten beschwert (siehe Abb. 6.5). Mit einer Wasserstrahlpumpe wird nun ein Vakuum von min. 500 mbar erzeugt. Die Membran wird so auch bei Kontakt mit Flüssigkeiten fest an den Tisch gezogen. Der Tisch wird auf 100°C beheizt, um die auftreffenden Spraytröpfchen schnell zu verdampfen.

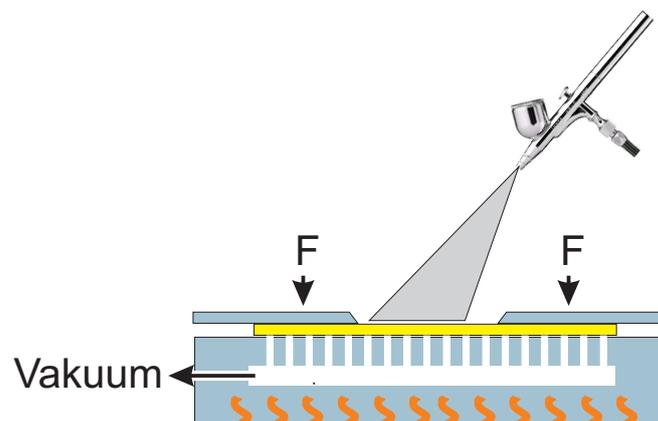


Abbildung 6.5.: Vakuumentisch für Airbrush-Beschichtung

Sprühvorgang

Die Spraypistole wird dann in einem Winkel von ca. 20° relativ zur Flächennormalen gehalten und in Schleifenbewegungen (siehe auch Abbildung 6.6) über die zu beschichtende Fläche geführt. Der Abstand zwischen Düse und Membran bestimmt hierbei die Größe des Sprühkegels. Ein Durchmesser von ca. 1 cm und eine Geschwindigkeit von ca. 3-5 cm/s haben sich als

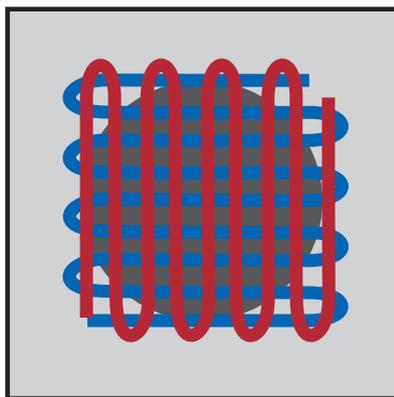


Abbildung 6.6.: Weg des Sprühkegels auf der Membran

optimal herausgestellt. Durch die geringe Durchflussmenge sind in der Regel etliche Wiederholungen notwendig, um die gesamte Tintenmenge aufzubringen. Die Fließgeschwindigkeit ist so einzustellen, dass die Tinte auf der Membran vor dem Auftragen einer zweiten Schicht getrocknet ist. Gegebenenfalls kann mit einem reinen Stickstoffstrom evtl. vorhandenes Lösungsmittel getrocknet werden. Eine trockene Elektroden-Oberfläche ist im Gegensatz zu einer wasserhaltigen matschwarz und daher gut erkennbar. Durch das sofortige Antrocknen der kleinen Tröpfchen werden die oben beschriebenen Nachteile, die durch den großen Volumenverlust beim Austrocknen entstehen, vermieden. Die Homogenität der erzeugten Schicht und die Overspray-Menge (also der Menge Tinte, die nicht auf die aktive Membranfläche trifft) sind aufgrund des manuellen Verfahrens individuell verschieden und abhängig von der Erfahrung des Anwenders. Die Overspray-Mengen liegen einer subjektiven Abschätzung zufolge (Schwärzungsgrad der Umgebung) bei ca. 10-25%. Detailliertere Untersuchungen sind schwierig, da zum einen das Verhältnis von Feststoffmasse zu Flüssigkeit recht klein ist und zum anderen ein Abwiegen des auf der Membran deponierten Materials (wenige mg) aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften kaum möglich ist. Hierzu wäre es erforderlich, den Spray- und Wiegevorgang in einer definierten Atmosphäre durchzuführen.

Mehrlagentechnik/Grid

Durch das sequenzielle Aufbringen und sofortige Verdampfen des Lösungsmittels ist es auch mit der hier vorgestellten Auftragungstechnik möglich, Schichten mit verschiedenen Eigenschaften übereinander aufzubringen. Entsprechende Gradienten verlaufen prinzipbedingt senkrecht zur Membranoberfläche. Bei einem kleinen Feststoff-/Flüssigkeitsquotienten der verwendeten Tinte ist davon auszugehen, dass die hergestellten Schichten eine hohe Homogenität aufweisen. So sind z.B. Zwischenlagen aus Nanotubes möglich, die nicht mit Katalysator beaufschlagt wurden. Durch Querschnittsuntersuchung der im Brennstoffzellenbetrieb gealterten MEAs könnte man damit ggf. die Wanderung von Katalysatorpartikeln während des Brennstoffzellenbetriebs sichtbar machen. Auch Variationen des Nafion-Gehalts, hydrophober Zuschlagstoffe wie z.B. PTFE oder vollkommen unterschiedliche Substratmaterialien sind denkbar. Des Weiteren kann durch

Auflegen eines Metallgitters mit definierter Gitterweite auch innerhalb enger Grenzen eine vertikale Strukturierung der Elektrodenschicht erfolgen. Allerdings muss man hier mit erhöhten Overspray-Verlusten rechnen, da ein Teil des Substrats auf den Stegen des Gitters abgelegt wird. Details und Ergebnisse werden in Kapitel 10.3 vorgestellt.

7 Brennstoffzellen-Testsysteme

Die wichtigste Kenngröße einer PEM-Brennstoffzelle ist deren charakteristische Strom-/Spannungskurve (auch UI-Kurve genannt). Die Messung dieser Kennlinie ist entweder im galvanostatischen (stromgesteuerten) oder potentiostatischen (spannungsgesteuerten) Betrieb möglich. Spannung und Strom werden hierbei durch eine elektronische Last für einen gewissen Zeitraum konstant gehalten. Der jeweils andere Parameter wird dann gemessen und die Spannung der Zelle über der Stromdichte aufgetragen (vergl. Abbildung 2.4). Aus diesem Zusammenhang kann unter anderem direkt auf Kenngrößen wie Leistungsdichte und Wirkungsgrad geschlossen werden (vgl. Kapitel 2.2.2). Da die Leistung einer Brennstoffzelle von sehr vielen Faktoren abhängig ist, ist man bestrebt, alle Umgebungsparameter möglichst reproduzierbar zu gestalten. Dies ist insbesondere bei der Befeuchtung der zugeführten Gase kein triviales Problem. Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit den Anforderungen und dem Aufbau von Brennstoffzellentestständen.

7.1 Anforderungen

Die Anforderungen an Brennstoffzellenteststände hängen stark von der Art der Brennstoffzellen ab, welche darin getestet werden sollen. Da hier die Katalysatorentwicklung im Vordergrund steht, ist ein Single-Cell-Aufbau zweckmäßig, so dass kleine Katalysatormengen ausreichen. Demzufolge wird hier auch kein Brennstoffzellen-Stack-Teststand verwendet (wie in anderen Bereichen z.B. in der Automobilindustrie üblich), sondern ein Einzelzellen-Teststand mit relativ geringer aktiver Zellfläche.

Beim Zusammenbau der Zelle muss darauf geachtet werden, dass

- die Dichtigkeit der Zelle gewährleistet ist
- ein optimaler Druck auf die Elektrodenschicht ausgeübt wird
- die elektrischen Anschlüsse keine zu hohen Kontaktwiderstände aufweisen

Die Zelle muss unabhängig von ihrem Betriebszustand auf einer konstanten einstellbaren Temperatur gehalten werden. Wasserstoff und ggf. Sauerstoff müssen befeuchtet und temperiert zugeführt werden. Die Befeuchtung sollte zwischen 20 und 100% einstellbar sein. Eine Kondensation von Wasser in den Zuleitungen ist zu vermeiden. Da die Menge an verbrauchtem Gas direkt proportional zum elektrischen Strom ist, ist zur Erzielung konstanter Stöchiometrie eine Regelung notwendig, welche die Gasströme dem elektrischen Strom nachführt. Die Abgase

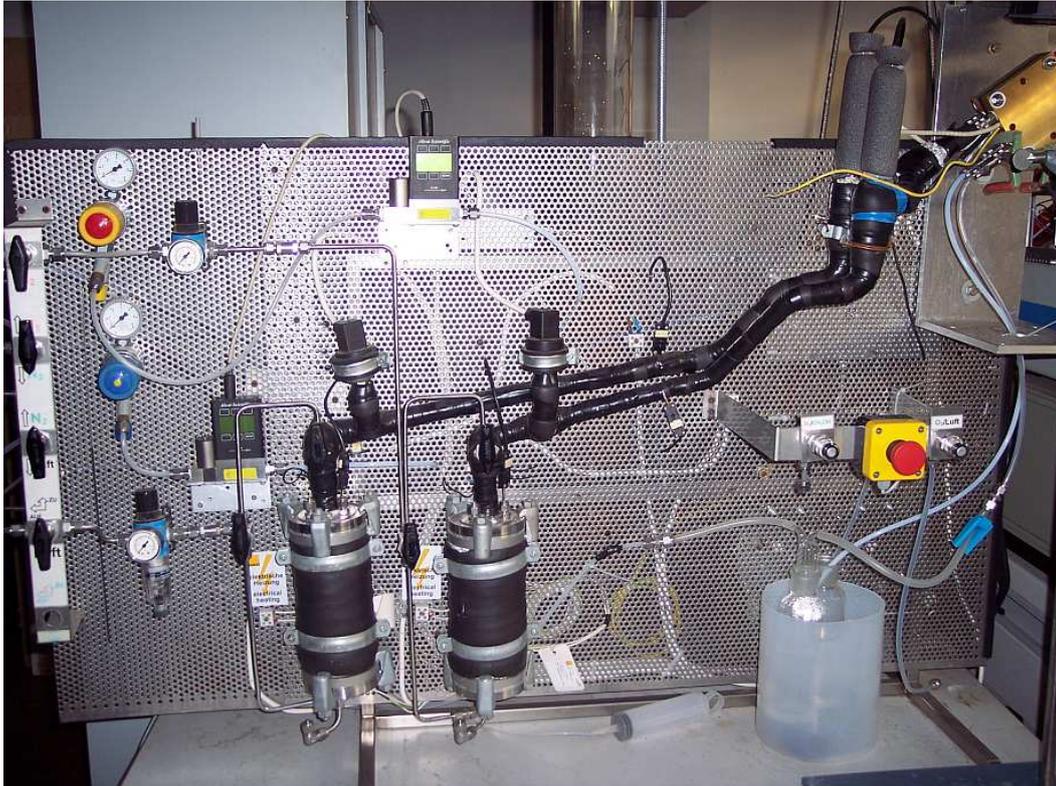


Abbildung 7.1.: Foto des Doppelbefeuchter-Teststands

der Zelle müssen aufgrund des verbleibenden Restwasserstoffs kontrolliert abgeführt werden. Dabei muss gewährleistet sein, dass sich das entstehende Wasser nicht in der Zelle sammelt. Zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien ist eine aktive elektronische Last notwendig, die Klemmenspannungen von 0V bei hohen Strömen erzeugen kann. Die Spannungsmessung muss zur Vermeidung von Übergangswiderständen stromlos in Vierleitertechnik erfolgen.

7.2 Doppelbefeuchter-Teststand

Mechanischer Aufbau

Aus einem Studentenprojekt an der Uni Stuttgart konnte ein Teststand übernommen werden, der sukzessive verbessert wurde. Die Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gelangen über Druckminderer zum Teststand. PC-gesteuerte Massendurchfluss-Controller (Alicat MC-200/500) für Sauerstoff und Wasserstoff regeln die Durchflussmenge. Mit manuell betätigten Ventilen kann zwischen normaler Gaszuführung und Stickstoffspülung gewählt werden. Für den Wasserstoff- und den Sauerstoffzweig sind je ein Bubbler-Befeuchter vorhanden, welche über Bypass-Leitungen überbrückt werden können. Hierbei werden die Reaktionsgase durch ein Gefäß mit Wasser geleitet und durch eine Glasfritte fein verteilt. Der Behälter wird durch eine Heizung erwärmt, so dass sich der Wasserdampfdruck erhöht. Die Gasleitungen hinter den Befeuchtern sind beheizt und isoliert und enden in Schnellkupplungen, auf die die Zelle

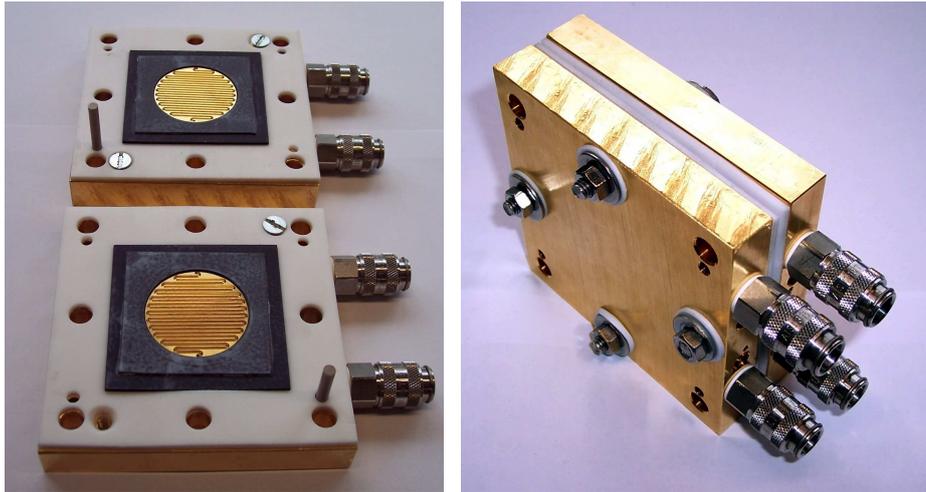


Abbildung 7.2.: Edelstahl-Brennstoffzelle mit rundem Gasverteiler

aufgesteckt wird. Befeuchter und Heizrohre sind jeweils einzeln regelbar. Zur Erzeugung eines genügend hohen Wasserdampfdrucks wählt man Befeuchtertemperaturen zwischen 80 und 95°C. Das Auskondensieren in der Zuleitung wird durch Temperaturen $> 100^{\circ}\text{C}$ verhindert. Durch Zelltemperaturen zwischen 65 und 80°C stellt man sicher, dass direkt an der Brennstoffzellenelektrode genügend Feuchtigkeit vorhanden ist. Die Zelle befindet sich am obersten Punkt und wird im Winkel von 45° auf die Schnellkupplungen gesteckt, so dass überschüssiges Wasser problemlos ablaufen kann. Direkt vor der Zelle sind Feuchtesensoren angebracht. Ein zuschaltbarer Lüfter über der Brennstoffzelle ermöglicht eine zusätzliche Kühlung, falls natürliche Konvektion nicht ausreichen sollte.

Aufbau der Brennstoffzelle

Die verwendeten Zellen haben eine im Vergleich zu Stack-Testständen kleine aktive Fläche, da hierdurch die Kosten für die herzustellenden Katalysatoren gering bleiben. Zur Anwendung kommen hier kreisförmige Geometrien mit 35 mm Durchmesser, was eine Fläche von $9,6\text{ cm}^2$ ergibt. Alternativ wird eine quadratische Fläche mit 50 mm Kantenlänge verwendet (25 cm^2). Die für diese Arbeit verwendete Zelle besteht hauptsächlich aus zwei vergoldeten Edelstahlplatten, in die seitlich Zu- und Abführungen für die verwendeten Gase sowie Bohrungen für Heizpatronen gebohrt wurden (siehe Abb. 7.2). Ein stabiler Teflon-Rahmen nimmt eine Gummiplatte auf, in die ein Fenster zur Aufnahme des Gas-Flowfields geschnitten wurde. Durch den Teflon-Rahmen wird die Ausdehnung des Dichtgummis beim Verschrauben begrenzt. Das Gas-Flowfield besteht ebenfalls aus vergoldetem Edelstahl und verfügt über mäanderförmige Einfräsungen. Beim Einsatz der rechteckigen Zelle müssen lediglich der Dichtgummi und das Flowfield getauscht werden. Auch die rechteckige Zelle besitzt ein seriell mäanderförmiges Flowfield. Der notwendige Anpressdruck auf die MEA wird durch bis zu 8 isolierte M5-Schrauben sichergestellt. Beim Einbau wird zunächst die Gasdiffusionslage (E-Tek ELAT LT-1400W) in eine plan aufliegende Zelloberfläche eingelegt, so dass die mikroporöse Schicht nach oben zeigt. Anschließend

wird die MEA aufgelegt und diese mit einer weiteren Gasdiffusionslage bedeckt. Dabei ist darauf zu achten, dass die einzelnen Lagen exakt übereinanderliegen. Anschließend wird vorsichtig die andere Zellhälfte auf die Schrauben aufgesetzt und langsam abgesenkt. Die Zelle wird im liegenden Zustand verschraubt. Dabei ist ein Drehmoment von 7 Nm pro Mutter anzusetzen. Ein zu leichtes Anziehen resultiert in Undichtigkeiten oder mangelndem Kontakt zwischen Elektrode und Flowfield; bei zu scharfem Anziehen drückt sich das Metallprofil des Flowfields in die Elektrode und kann ggf. die Membran beschädigen. Die Zelle wird nun auf den Zellhalter aufgesetzt und mit den Gasanschlüssen verbunden. Anschließend werden die Heizpatronen und das Thermoelement eingesetzt und die elektronische Last angeschlossen.

Elektronik und Regelung

Alle Temperaturen werden über Thermoelemente Typ K erfasst. Messwandler erzeugen aus der Thermospannung eine temperaturproportionale Spannung von 0-10 V. Alle Messdaten werden über eine A/D-Karte von National Instruments (AT-MIO-16E) aufgenommen. Die Digitalausgänge werden verwendet, um die Heizungen über Halbleiterrelais anzusteuern. Die Massendurchflusscontroller verfügen über eine serielle Schnittstelle und werden zu einem Bus zusammengeschaltet. Soll- und Istwerte können über die Schnittstelle gesetzt und ausgelesen werden. Die Geräte sind für verschiedene Gase kalibriert, die per Software ausgewählt werden können. Gasfeuchte und -Temperatur werden über zwei Sensoren des Typs Hygrotest 650 PHT-20/180 (Fa. Testo) erfasst. Eine Notaus-Schaltung setzt sämtliche Heizungen im Fehlerfall außer Betrieb. Ebenso unterbricht ein elektromagnetisches Ventil die Wasserstoffzufuhr. Zusätzlich werden die Massendurchfluss-Controller abgeschaltet und die Brennstoffzelle in den Leerlauf versetzt. Da die Heizungsregelung und die Messstandssteuerung über einen PC erfolgt, wurde eine Watchdog-Schaltung integriert, die bei einer Fehlfunktion der Software Heizung und Gaszufuhr abschaltet. Zusätzlich wird überwacht, ob die Gasströme in der Nähe der Sollwerte liegen, um zu verhindern, dass die angeschlossenen Gasflaschen komplett entleert werden. Somit sind auch Messungen ohne Beaufsichtigung möglich.

An das Gehäuse der Brennstoffzelle kann wahlweise eine elektronische Last (ITS 724-X) oder ein Potentiostat (EG & G M273) mit Frequenzanalysator (Schlumberger 1255 Analyzer) angeschlossen werden. Die elektronische Last verfügt über einen Vierleiteranschluss zur stromlosen Spannungsmessung, welcher direkt am Gehäuse der Zelle angebracht wird. Durch eine zusätzliche Spannungsquelle in der elektronischen Last können Kontakt- und Leitungswiderstände kompensiert werden. Dabei wird die Spannungsquelle (3 V, 50 A) in Reihe zur Brennstoffzelle geschaltet. Man kann aus den Betriebsmodi „Konstantstrom“, „Konstantspannung“ und „Konstantwiderstand“ auswählen. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit können zwei Messbereiche ($I_{\max} = 10 \text{ A}$ und 50 A) genutzt werden. Eine interne Regelung sorgt dafür, dass die Spannung an der Brennstoffzelle nicht negativ wird. Die Last wird über die serielle Schnittstelle (RS 232) an den PC angeschlossen und gesteuert. Die Datenübermittlung erfolgt ebenfalls über die seriel-

le Schnittstelle. Der Messstand benötigt zur Inbetriebnahme einen PC, der mit Hilfe einer selbst erstellten LabView[®]-Software alle Regelungs- und Datenaufzeichnungsfunktionen übernimmt.

7.2.1 Software und Kennlinienerfassung

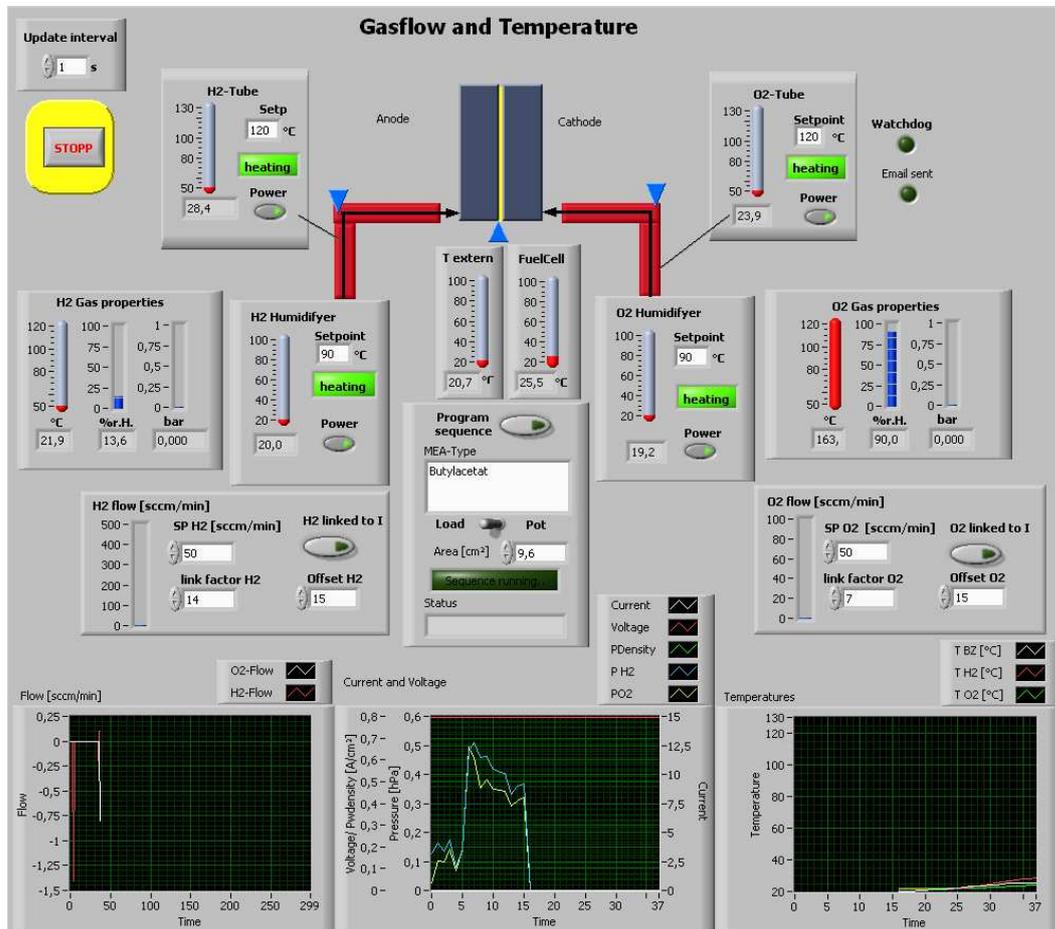


Abbildung 7.3.: Hauptprogramm zur Messtand-Steuerung

Die Steuer- und Regelungssoftware wurde unter LabView[®], Version 8.2 erstellt. Sie besteht aus verschiedenen Untermodulen, die über das Hauptprogramm (siehe Abbildung 7.3) gesteuert werden. Für jedes eigenständige Gerät (Massflow-Controller, elektronische Last, Potentiostat, Digitalausgabe) wurden Untermodule (Sub-VIs) erstellt, die auch eigenständig nutzbar sind. Im Hauptprogramm kann der Bediener die Sollwerte für Temperaturen und Durchflüsse vorgeben. Hier werden auch aktuelle Messwerte angezeigt. Neben der manuellen Bedienung ist auch ein Betrieb der Zelle mit konstanter Stöchiometrie möglich, indem der Wasserstoff- und Sauerstoffstrom über einen linearen Koppelfaktor und einen Offset-Wert an den momentan abgenommenen elektrischen Strom angeglichen wird. Zur Erfassung besonders kleiner Ströme wurde ein Softwaremodul für die Ansteuerung des Potentiostaten entwickelt. Dieser ermöglicht die hochgenaue Erfassung von Spannungen und Strömen, wobei der Maximalstrom auf 1 A beschränkt ist. Damit kann z.B. der kinetische Bereich der Brennstoffzelle sehr genau vermessen werden.

Messprogramm „UI-Kurve“

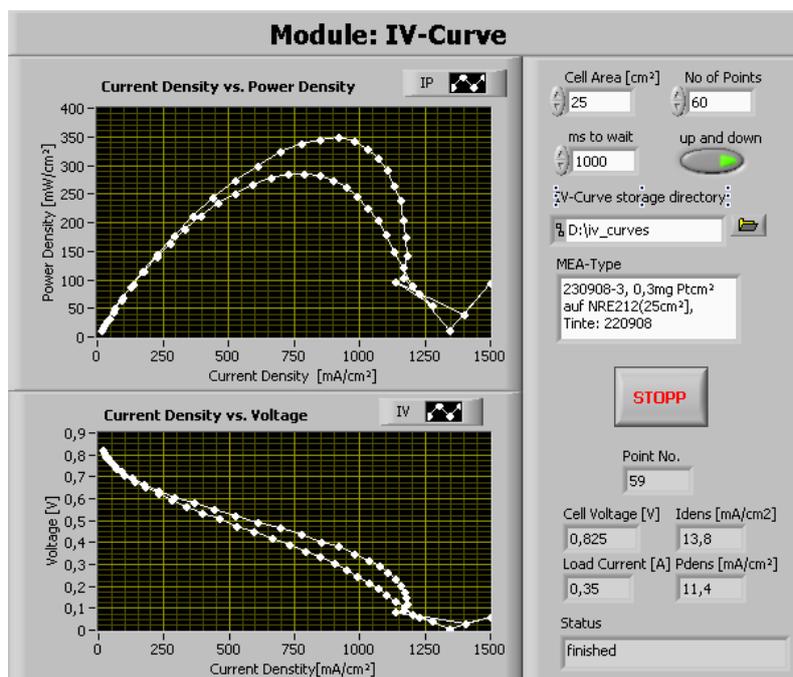


Abbildung 7.4.: IV-Modul zur automatischen Aufnahme von UI-Kennlinien

Mit einem Unterprogramm „IV-CURVE“ (vgl. Abbildung 7.4) ist es möglich, automatisch eine UI-Kurve der Brennstoffzelle aufzunehmen. Auch hier kann zwischen der elektronischen Last und dem Potentiostaten als Stromsenke gewählt werden. Wird die elektronische Last verwendet, so wird zunächst der Maximalstrom der Zelle angefordert. Übersteigt dieser 9 A, schaltet die Last in den 50 A -Modus. Anschließend wird die Spannung in n Schritten ausgehend von der Ruhespannung $U_{\max} = U_{I=0A}$ bis $U = 0$ in wählbaren Zeitschritten (voreingestellt: 2 s) durchfahren. Anschließend wird die Spannung wieder bis U_{\max} erhöht. Spannung und Strom werden am Ende jedes Zeitschrittes aufgezeichnet. Aus dem Strom wird über die Zellfläche die Stromdichte in mA cm^{-2} berechnet, woraus sich durch Multiplikation mit der aktuellen Spannung die aktuelle Leistungsdichte in mW cm^{-2} ergibt. Diese Werte werden zusammen mit der Startzeit in einer Textdatei abgelegt. Der Dateiname wird mit Uhrzeit und Datum der Messung versehen, so dass sowohl eine manuelle als auch eine automatische Auswertung möglich ist.

Zyklenbetrieb

Ein weiteres Programmmodul erlaubt die Erstellung von permanent wiederholenden Testzyklen, wodurch auch Langzeittests von Brennstoffzellen möglich werden. In einer grafischen Oberfläche kann der Benutzer einzelne Elemente zu einer Sequenz zusammenstellen. Jedes Element besteht aus einer Anweisung („Setze Gasfluss“, „Setze Zellspannung“, „Messe UI-Kurve“, „Wiederhole“) und ggf. einer Zeitdauer. Wird das Element „Wiederhole“ eingefügt, wird die Sequenz bis zum manuellen Abbruch durch den Benutzer wiederholt. Den in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnissen liegt folgende Sequenz zugrunde:

-
- Strom auf 0 A einstellen, Spülen mit konstantem Gasfluss von 100 ml/min H₂/O₂ für 2 min.
 - Strom-Gasfluss-Nachführung, Koppelfaktoren 14 (H₂) und 7 (O₂), Offset 15 ml min⁻¹
 - Spannung auf 0,5 V für 10 min
 - Spannung auf 0,2 V für 10 min
 - Spannung auf 0,1 V für 10 min
 - Erfassen einer UI-Kurve ($I_0 \rightarrow I_{max} \rightarrow I_0$) im potentiostatischen Betrieb, 60 Punkte, 2 s Pause zwischen den Messpunkten
 - Wiederholen

7.2.2 Datenauswertung

Durch die permanente Wiederholung des Messprogramms ist es möglich, die Leistung einer Zelle über der Zeit aufzuzeichnen und zu vergleichen. Aus den halbstündlich ermittelten UI-Kennlinien erhält man durch Multiplikation PI-Kennlinien, d.h. man trägt die Leistungsdichte einer Zelle über deren Stromdichte auf. Durch das UI-Modul wird die Kennlinie einmal absteigend von U_{max} und einmal aufsteigend von $U = 0$ V gemessen. Dabei ändern sich die Betriebsbedingungen der Zelle. So steigt die Produktion des Reaktionswassers an, gleichzeitig erhöht sich die Temperatur in der Zelle durch die erzeugte Wärme, und die Gasströme ändern sich durch den ansteigenden Brennstoffverbrauch. Daher bildet sich zwischen der absteigenden und der aufsteigenden Kurve meist eine Hysterese aus. Diese kann durch die Integration der Fläche zwischen den beiden PI-Kurven ermittelt werden. Um Zellen unterschiedlicher Leistungsdichte miteinander vergleichen zu können, wird die berechnete Fläche auf den Mittelwert der Fläche unter den jeweiligen PI-Kennlinien bezogen. Zudem wird aus den PI-Kurven die Maximalleistungsdichte ermittelt. Durch die Darstellung der Hysterese Kennzahl und der Maximalleistungsdichte über die Zeit kann man z.B. die Langzeitstabilität der Zelle abschätzen. Beispielhaft ist dies in Abbildung 7.5 gezeigt. Diese Zelle weist einen kontinuierlichen Leistungsabfall über die Zeit auf, wobei die Hysterese zwischen den beiden UI-Kurven gleichbleibend gering ist.

7.3 Teststand mit dynamischer Feuchteregelung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein weiterer Teststand entwickelt, um die Befeuchtung des Wasserstoffs zu verbessern und den Anpressdruck des Flowfields auf die Membran-Elektrodeneinheit definiert zu regeln. Weiterhin ist die Einspeisung von Kohlenmonoxid-Gas in die Wasserstoffzuführung möglich, um Experimente zur Katalysatorvergiftung durchführen zu können.

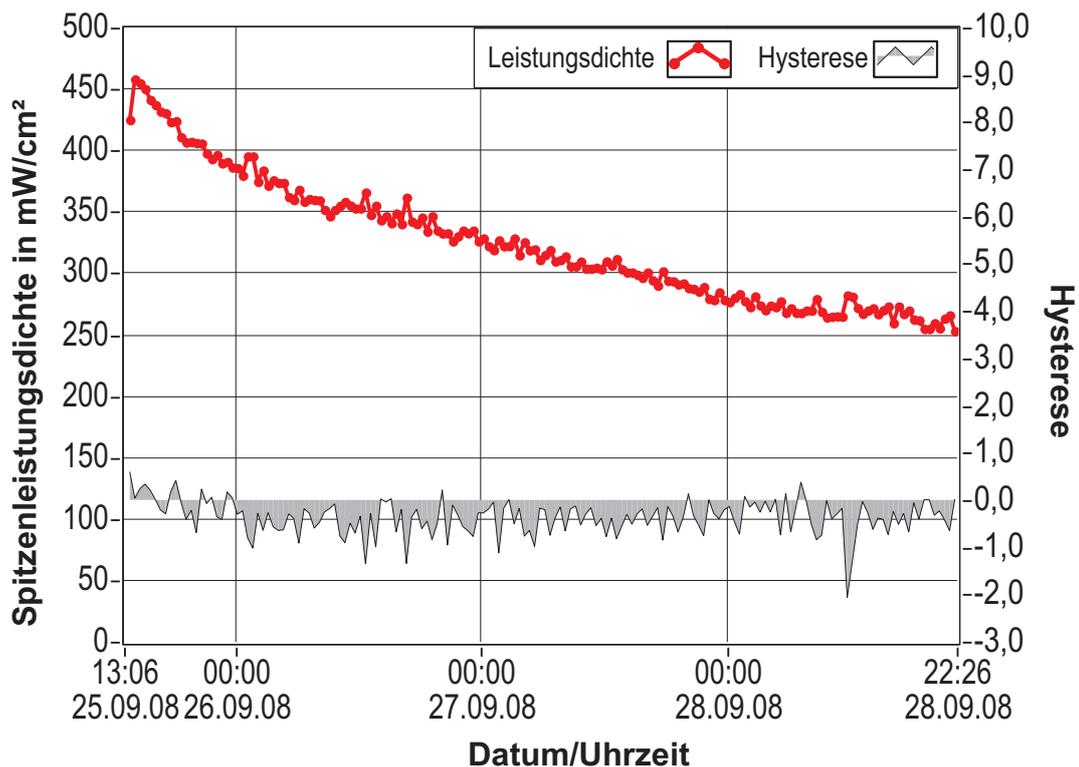


Abbildung 7.5.: Beispiel: Spitzenleistungsdichte und Hysterese (Probe 230908-2)

Aufbau

Eine Aluminiumplatte auf dem ersten Zwischenboden trägt die wesentlichen Komponenten des Teststands wie Ventile, Verrohrung, Massendurchflussregler und den Befeuchter (Abb. 7.6). Der zweite Zwischenboden nimmt die 19“-Elektronikbox, die USV (unterbrechungsfreie Stromversorgung) und den PC auf. Die Abgase werden in den untersten Boden des Regals in Gaswaschflaschen geleitet, wobei das Wasser abgetrennt wird. Überschüssiger Wasserstoff wird über die Absauganlage des Labors abgeführt. In der Elektronikbox sind alle Komponenten zur Ansteuerung der Ventile, Heizungen und Massendurchflussmesser integriert. Auch die passive elektronische Last ist dort untergebracht. Die Elektronikbox verfügt über einen A/D-D/A-Wandler mit USB-Anschluss und kann hierüber von der Labview-Software kontrolliert werden. Aber auch ohne PC ist ein Betrieb des Messtands ausschließlich über die Elektronikbox möglich, da alle Temperaturregler autark ausgeführt sind. Alle Zustände (Durchflüsse, Spannung, Strom, Temperaturen) sind über Displays einsehbar und können von Hand mittels Potis eingestellt werden.

Flussdiagramm

Abbildung 7.7 zeigt das fluidische Schaltbild des Teststands mit dynamischer Feuchteregelung. Alle Gase werden über elektrisch betätigte Absperrventile zugeführt. Durch vier Massendurchflusscontroller (MFC) werden die Gase dosiert. In der Stickstoffspüleleitung kann der Gasstrom mit einem Nadelventil eingestellt werden. Rückschlagventile verhindern den Rückstrom von Sauerstoff und Wasserstoff. Zudem wurden zwei getrennte Magnetventile für Stickstoff genutzt,

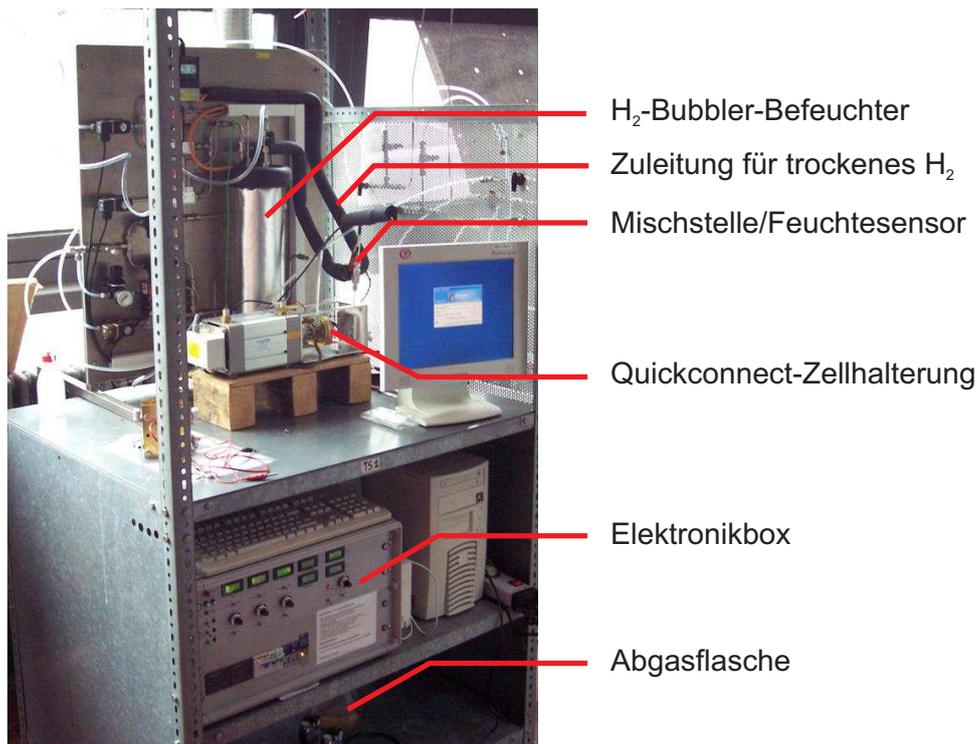


Abbildung 7.6.: Teststand mit dynamischer Feuchteregelung

um die Bildung eines Knallgasgemisches in der Spülleitung zu verhindern. CO und H₂ werden hinter den MFCs gemischt und gemeinsam durch einen Edelstahlbefeuchter mit 2 l Füllmenge geleitet. Durch beheizte Leitungen wird das befeuchtete Gasgemisch zur Zelle geleitet und mit dem trockenen beheizten Wasserstoffstrom gemischt. Ein Feuchtesensor bestimmt Feuchte und Temperatur des Gasgemischs. Die optische Kontrolle des Gastroms ist durch die Gaswaschflaschen möglich. Die Versorgung des Pneumatikzylinders zur Zellfixierung wird über einen mechanischen Druckregler ermöglicht.

Dynamische Feuchteregelung

Wie im Kapitel 2 beschrieben ist es notwendig, zumindest das Wasserstoffgas vor dem Einleiten in die Brennstoffzelle mit Wasser zu befeuchten. Das Bubbler-Prinzip ist hierbei die einfachste Möglichkeit: Hier wird das Gas durch ein beheiztes Wasserbad geleitet. Die Temperatur des Wasserbads sowie die Füllhöhe des Behälters und die Durchströmgeschwindigkeit bestimmen die Feuchte des Gases. Um den Einfluss der Füllhöhe des Befeuchters während einer Testreihe möglichst gering zu halten, sind Füllmengen von > 500 ml Wasser empfehlenswert. Dies führt allerdings auch zu einer großen thermischen Trägheit des Systems, so dass dynamische Feuchteinstellungen nur schwer möglich sind. Daher sieht das Konzept dieses Messstands einen Bypass vor, der einen definierten Teil des Wasserstoffgases am Befeuchter vorbei leitet. Dieser wird ebenso wie der befeuchtete Wasserstoff in einer beheizten Leitung bis kurz vor die Zelle geführt, wo die beiden Gasströme in einem T-Stück wieder vermisch werden. In das T-Stück ist ein Feuchtesensor integriert, an dem die Feuchte des gemischten Gases ermittelt werden kann.

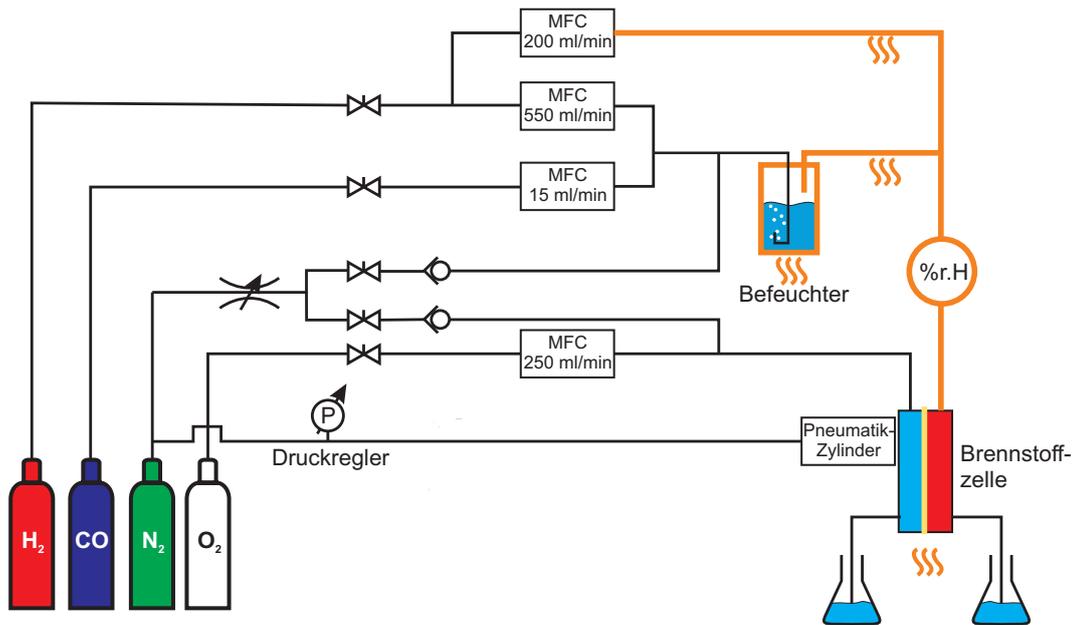


Abbildung 7.7.: Fluidische Skizze des Teststands mit dynamischer Feuchteregelung

Über ein Labview-Programm kann sowohl der gesamte Gasstrom als auch das Mischungsverhältnis zwischen feuchtem und trockenem Gas eingestellt werden. Die Regelung der Feuchte gestaltet sich allerdings aufgrund der starken Nichtlinearitäten der Regelstrecke schwierig. So erhöht sich die Totzeit (also die Zeit zwischen einem Reglereingriff und einer messbaren Veränderung auf der Regelstrecke) sehr stark, wenn die Feuchte des Gases nahe an die Sättigung gelangt ($> 90\%$). Im mittleren Feuchtebereich liegt die Reaktionszeit der Regelstrecke bei wenigen Sekunden. Allerdings ist der Einsatz von Feuchtesensoren mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da deren Lebensdauer in Brennstoffzellentestständen häufig nicht sehr hoch ist.

Quickconnect-Zellhalterung

Die spezielle Zellhalterung der Fa. Baltic Fuel Cells „Quickconnect“ erlaubt die Einstellung des Anpressdrucks des Gehäuses auf die Membran-Elektrodeneinheit im laufenden Betrieb. Hierzu wird die MEA zusammen mit dem Backing in eine Zellhalterung eingelegt und mit Exzenter-Hebeln geschlossen. Anschließend wird diese Zellhalterung in einen Pneumatikzylinder eingesetzt, der über einen mechanischen Druckregler einem einstellbaren Gasdruck ausgesetzt wird. Dieser presst die Zelle zusammen und stellt gleichzeitig die Gasversorgung sowie eine thermische Verbindung zu den Heizplatten an beiden Enden her. Durch Variation des Gasdrucks im Zylinder ist der Anpressdruck auch während des Betriebs einstellbar.

Teil III.

Ergebnisse und Diskussion

8 Charakterisierung von Carbon Nanotubes

8.1 Thermogravimetrische Analyse

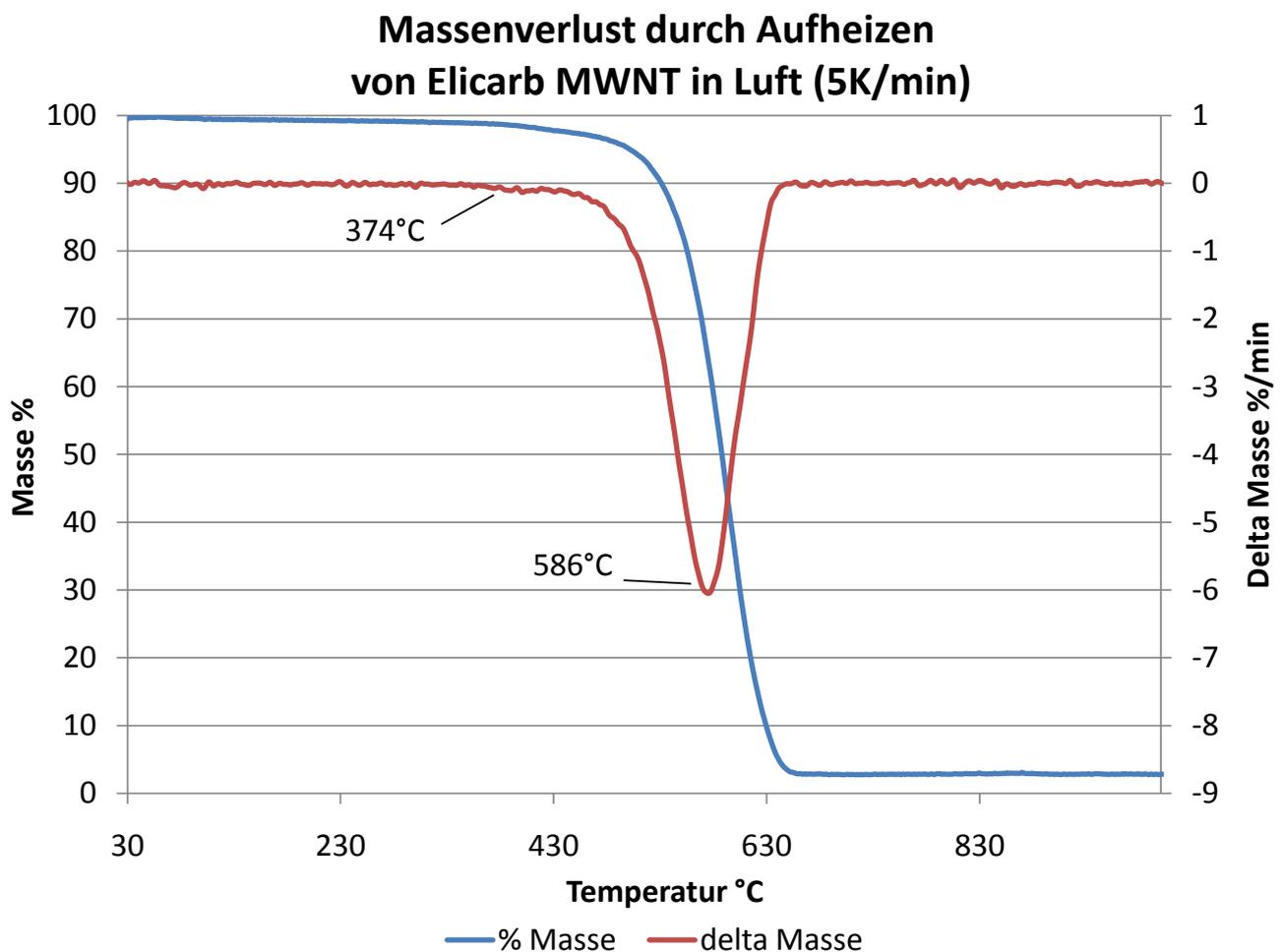


Abbildung 8.1.: TGA-Massenverlust-Kurve von Elicarb MWNTs

Die Temperaturbeständigkeit der in vielen Experimenten verwendeten Elicarb[®]MWNTs wurde experimentell durch die Thermogravimetrische Analyse (siehe: 4.1.7) bestimmt. Dazu wurden ca. 6 mg trockene MWNTs auf einem Aluminium-Oxid-Schiffchen in einem synthetischen Luftstrom mit einer konstanten Heizrate von 5 K min^{-1} erhitzt und die Massenabnahme aufgezeichnet (blaue Kurve in Abbildung 8.1). Zusätzlich ist die 1. Ableitung in rot aufgetragen. Bei ca. 370°C stellt man eine sehr leichte Abnahme der Masse fest. Anschließend folgt ein relativ zügiges Abbrennen des Kohlenstoffs mit einem Maximum bei 586°C . Nach dem Erreichen der

Maximaltemperatur verbleibt ein Rest von ca. 3 Massenprozent. Dies deckt sich sehr gut mit den Herstellerangaben, die einen metallischen Rückstand aus der Herstellung von ca. 3-4% ausweisen. In Abbildung 8.2 ist ein Vergleich der Massenabnahme von verschiedenen Kohlen-

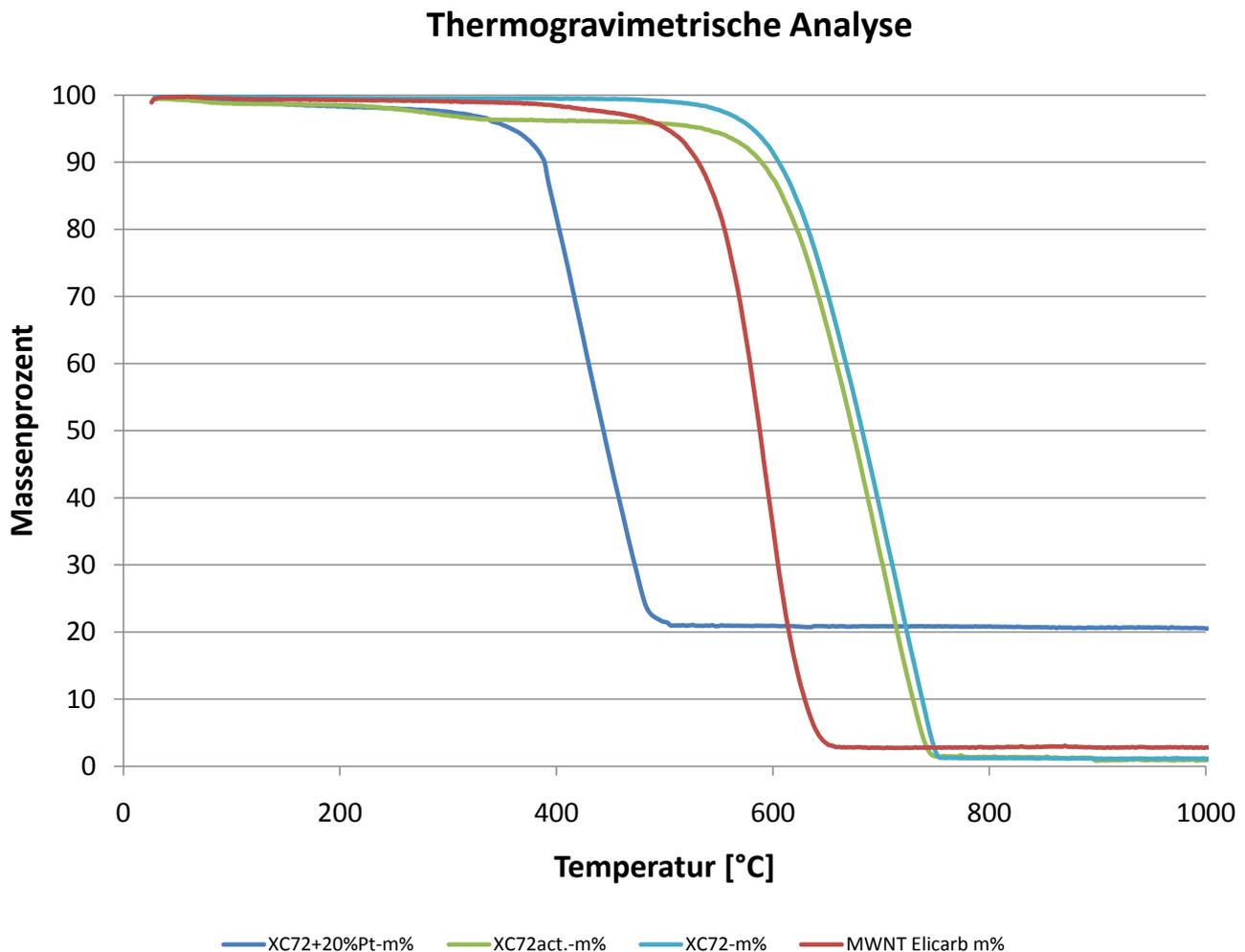


Abbildung 8.2.: Vergleich von verschiedenen Vulcan XC-72-Substraten mit Elicarb MWNTs

stoffsubstraten während des Aufheizens in synthetischer Luft angegeben. Auch hier betrug die Heizrate 5 K min^{-1} . Als Vergleichsmaterial diente hier der als konventionelles Elektrodenmaterial verwendete Ruß Vulkan XC-72 in drei Varianten:

- im Rohzustand (hellblaue Kurve)
- in durch die Behandlung mit Schwefelsäure aktivierter Form (hellgrüne Kurve)
- mit 20 % Platinbeladung

Zusätzlich ist noch die TG-Kurve der Elicarb[®]MWNTs angegeben.

Zunächst ist auffällig, dass der mit 20 % Platin beaufschlagte XC-72-Ruß bei weitaus geringeren Temperaturen mit Luft reagiert. Dies ist vermutlich durch katalytische Wirkung des Platins zu

erklären, welche die Aktivierungsenergie für die Reaktion zu CO₂ senkt. Die Aktivierung des Rußes mit konzentrierter Schwefelsäure führt zu einem leichten Massenverlust bei 300-400°C, nähert sich im weiteren Verlauf jedoch der Kurve des unbehandelten Materials. Dies könnte darauf hindeuten, dass durch die Aktivierung OH-Gruppen angekoppelt wurden, die sich bei ca. 350°C umsetzen. Baturina et al. [BAW06] kommen in ihren Untersuchungen zu ähnlichen Ergebnissen. Die These, dass man MWNTs durch Erhitzen an Luft von amorphem Kohlenstoff reinigen könne, lässt sich mit diesen Messdaten nicht belegen. Im Gegenteil, die Temperaturbeständigkeit sowohl des XC-72-Rußes im Rohzustand als auch in aktivierter Form ist offensichtlich signifikant höher.

8.2 Bestimmung der Oberfläche

Die hohe Oberfläche der CNTs wird gerne als Argument für ihre vorteilhaften Eigenschaften angeführt. Daher wurde die Oberfläche von CNTs verschiedener Hersteller vor und nach bestimmten Prozessschritten mit Hilfe der Stickstoffadsorption (BET) untersucht. Hierzu wurden SWNTs von Thomas Swan Inc. (Elicarb[®]), von CNI (HipCo[®]) und im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart (MPI-FKF) in einem Lichtbogenofen hergestellte („Arc-Discharge“) CNTs verwendet. Die Messungen wurden parallel am MPI-FKF und an der TU Darmstadt durchgeführt, um gerätespezifische Abweichungen auszuschließen. Die kommerziell erhältlichen CNTs von CNI und Swan Inc. wurden bereits beim Hersteller einem Reinigungsprozess unterzogen, wohingegen die am MPI-FKF hergestellte Probe direkt dem Reaktor entnommen wurde. Die CNTs wurden einer Wärmebehandlung an Luft unterzogen (Erhitzen auf 300°C) bzw. mit Säure behandelt (konzentrierte Salpetersäure, Raumtemperatur). Aus den Materialien wurde soweit möglich ein Buckypaper hergestellt (siehe 6.2.2). Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Grafik 8.3 gezeigt: Man erkennt, dass sich die spezifische Oberfläche der CNTs durch die oxidative Behandlung durchweg erhöht. Speziell bei dem vom MPI hergestellten CNT-Material ist eine deutliche Erhöhung der Oberfläche durch die Oxidation erkennbar, was durch den Verzicht auf jegliche Vorbehandlung erklärbar ist. Erstaunlich ist das starke Absinken der messbaren spezifischen Oberfläche nach Herstellung der Buckypapers. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt, es wird vermutet, dass es durch das Filtrationsverfahren hier zu einer Bündelung/Ordnung der CNTs kommt, wodurch sich die aktive Oberfläche verringert.

8.3 Verarbeitbarkeit und Handhabung

Es hat sich herausgestellt, dass die Verarbeitbarkeit von CNTs sehr stark von deren Herstellungsmethode und auch der Bezugsquelle abhängig ist. Dies zeigt sich bereits in der Schüttdichte: Während z.B. CNTs aus dem Arc-Discharge-Verfahren des MPI Stuttgart eine geringe Schüttdichte aufweisen, liegen die SWNTs „Elicarb[®]“ von Thomas Swan Inc. in Form harter dichter

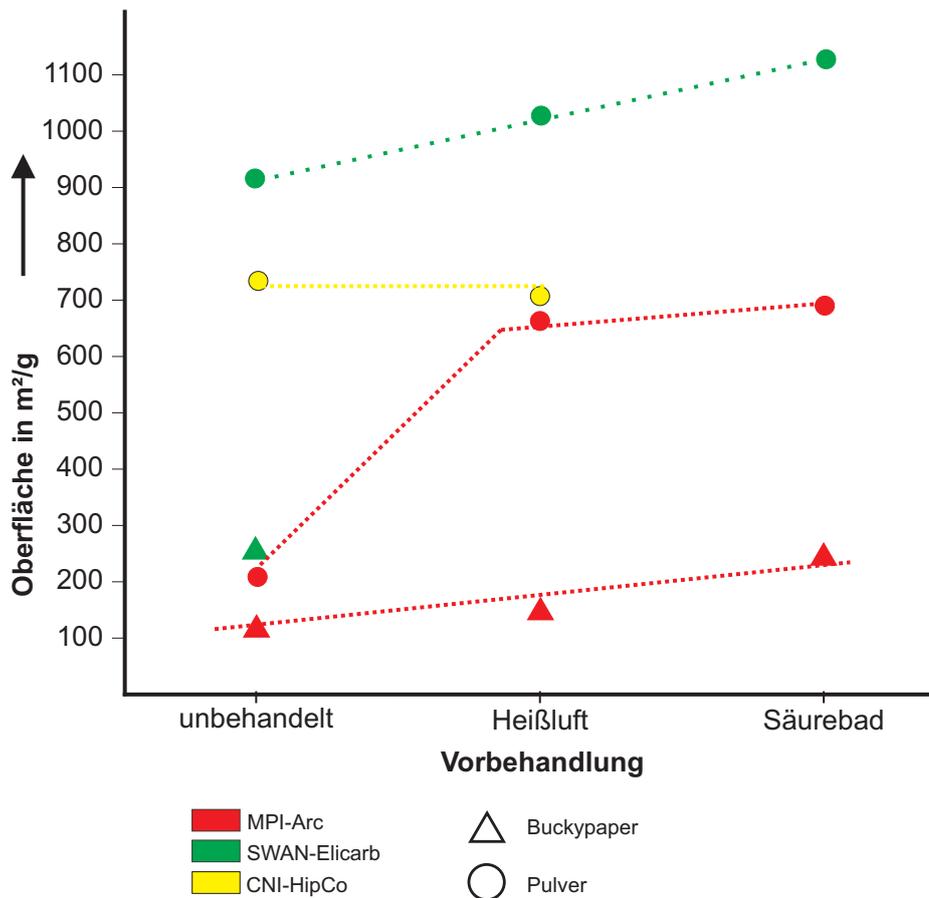


Abbildung 8.3.: Erhöhung der spezifischen CNT-Oberfläche durch oxidative Behandlung

Kugeln vor. Dies korreliert aber nicht mit den durch BET festgestellten spezifischen Oberflächen des Materials, da die Elicarb[®]-SWNTs unter anderem die höchste spezifische Oberfläche aufweisen. Die ungewöhnliche Struktur der Elicarb[®]-SWNTs erschwerte in erheblichem Maß die Weiterverarbeitung zu einem Buckypaper, da sich die Kügelchen selbst unter Anwendung eines Mörsers und Ultraschall nicht zerkleinern und damit auch kaum dispergieren ließen. Angeregt durch entsprechende Erfahrungsberichte aus dem EU-Projekt CANAPE entwickelte der Hersteller auf Basis von Elicarb-SWNTs ein neues Produkt: SWNTs mit 97% Wasseranteil („Elicarb-Wetcake[®]“). Dabei verzichtete der Hersteller nach eigenen Angaben auf den letzten

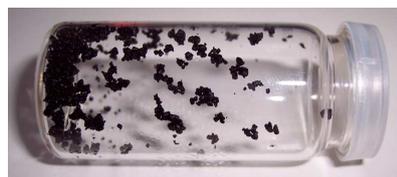


Abbildung 8.4.: SWNTs mit hohem Wasseranteil

Trocknungsschritt nach der Reinigung. Wie in Abbildung 8.4 zu erkennen, liegen die SWNTs hier nicht mehr in Form eines trockenen Pulvers oder harter Kügelchen vor, sondern bilden grobe schwarze Flocken, die stark aneinander haften. Die Dispergierbarkeit allgemein und ins-

besondere in wässrigen Lösungen verbesserte sich durch den hohen Wassergehalt sehr. Durch die starke Adhäsion der Flocken entsteht zudem kein Staub, der beim Einatmen ggf. die Gesundheit des Benutzers gefährden könnte. Ebenso wird eine unkontrollierte Freisetzung der Substanz durch elektrostatische Aufladung verhindert. Zur Feststellung des genauen Wassergehalts wurden mehrfach Wiegeversuche durchgeführt, bei denen Wetcake[®]-SWNTs bei 120°C im Ofen getrocknet wurden. Nach Trocknung konnte auch bei diesem Material eine spezifische Oberfläche von 800 m²g⁻¹ nach der BET-Methode nachgewiesen werden.

8.4 Aufbringen der CNTs auf Carbon Cloth/Nafion

Neben dem Aufsprühverfahren von geträgerten CNTs wurden auch weitere Verfahren getestet, um Carbon Nanotubes auf eine MEA aufzubringen. Aufgrund der geringen Glastemperatur ist es bislang noch nicht möglich, Carbon Nanotubes direkt auf Nafion[®] aufwachsen zu lassen, da für deren Synthese Temperaturen $> 300^{\circ}\text{C}$ erforderlich sind. Als Alternative wurden zwei Verfahren getestet:

- Direkte Synthese der CNTs auf Carbon Cloth
- Übertragen der CNTs durch Aufpressen auf Nafion[®]

8.4.1 Synthese der CNTs auf Carbon Cloth

Da Carbon Cloth (ohne die mikroporöse Schicht) aus reinem Kohlenstoff besteht, widersteht es den bei der Synthese der CNTs auftretenden Temperaturen von bis zu 750°C in reduzierender Atmosphäre. Tobias Wirth hat im Rahmen seiner Diplomarbeit [Wir06] das direkte Aufwachsen von Carbon Nanotubes auf Carbon Cloth untersucht. Durch Aufspüttern wurden zunächst kleine Nickel-Teilchen auf das Carbon Cloth aufgetragen, auf denen anschließend die CNTs mittels CVD aufwuchsen. Die Proben wurden mittels SEM untersucht. Abbildung 8.5 zeigt im linken und mittleren Bild zunächst unbehandeltes Carbon Cloth. Im rechten Bild sind CNTs als dünner Flaum auf einer Kohlenstoff-Faser zu sehen.

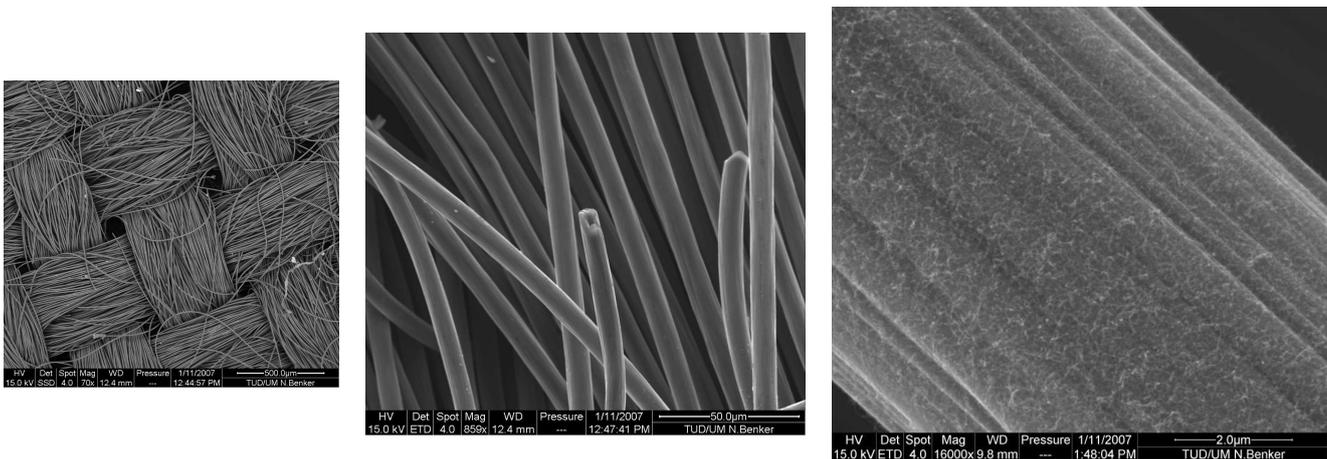


Abbildung 8.5.: Direkt auf Carbon Cloth aufgewachsene CNTs

8.4.2 Aufpressen auf Nafion

Eine interessante Möglichkeit, gerichtet aufgewachsene CNTs auf Nafion[®] aufzubringen, wurde in Zusammenarbeit mit der University of Cambridge (Tobias Wirth) entwickelt: Hierzu wurden

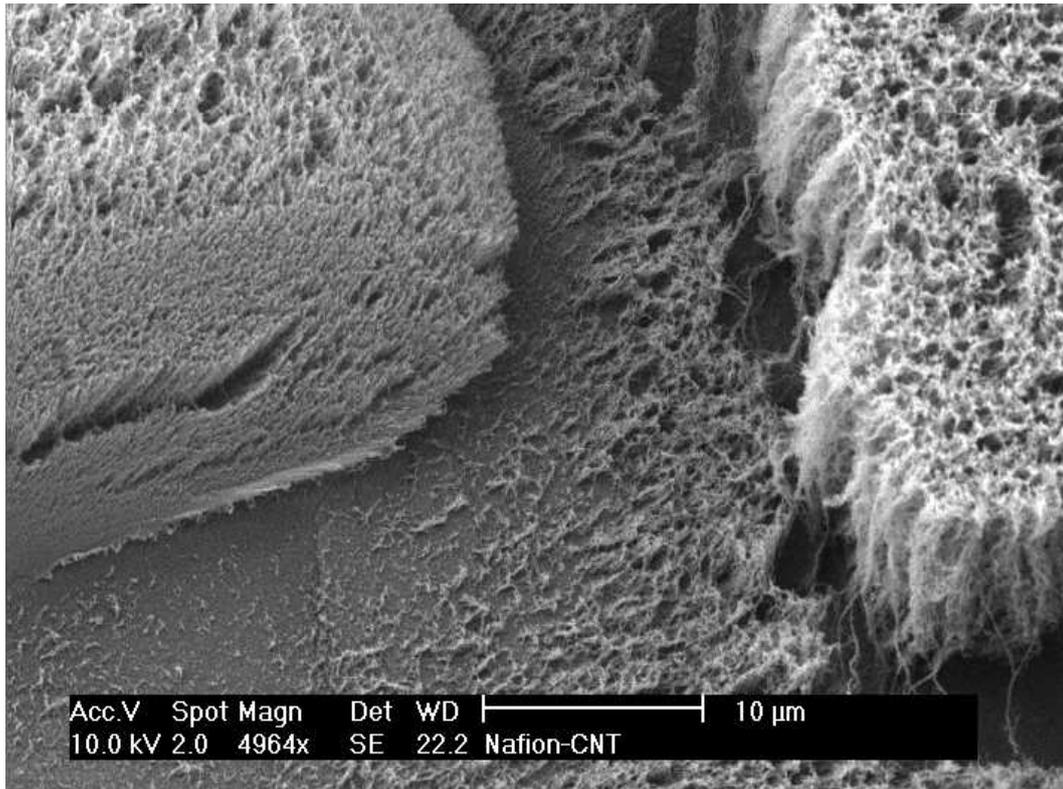


Abbildung 8.6.: Von Si-Wafer auf Nafion übertragene CNTs

vertikal ausgerichtete Single Walled Carbon Nanotubes auf einem Siliziumträger mittels CVD aus einem Acetylen-Wasserstoffgemisch hergestellt (5:195 sccm $C_2H_2:H_2$, 15 mbar, 10 min). Die mit CNTs beschichtete Seite wurde auf eine trockene Nafion[®]-Membran gelegt und andrückt. Beim Abziehen der Membran lösten sich die SWNTs vom Siliziumträger und hafteten so auf der Nafion[®]-Membran. Ursache hierfür sind offensichtlich van-der-Waals-Kräfte zwischen SWNTs und Nafion[®]. Die im Bild 8.6 sichtbaren Kanten stammen von Vertiefungen auf dem Si-Träger. Ein Teil der CNTs kollabierten allerdings beim Auflegen des Wafers. Generell ist die mangelnde mechanische Stabilität einer solchen Struktur ein Problem für die weitere Behandlung. Eine Platinabscheidung aus wässriger Phase würde die Ordnung schnell zerstören, ganz abgesehen von den mechanischen Kräften, die beim Auflegen der Gasdiffusionslage einwirken würden. Nach aktuellem Kenntnisstand ist daher eine Stabilisierung der Schicht z.B. mit Hilfe eines aushärtenden Polymers notwendig, wie Hinds et al es beschreiben [HCR⁺04]. Das gerichtete Aufwachsen von Carbon Nanotubes auf größeren Flächen $\gg 25 \text{ cm}^2$ ist aktuell noch mit großen Schwierigkeiten verbunden. Bisher ist noch nicht absehbar, ob das gerichtete Aufwachsen von CNTs in Brennstoffzellen nennenswerte Vorteile gegenüber einer Elektrode aus ungeordneten CNTs erbringt. Hierzu sind weitere Untersuchungen erforderlich.

9 Analyse des CNT-geträgerten Katalysators

In diesem Kapitel wird zunächst das Syntheseverfahren für den CNT-geträgerten Brennstoffzellenkatalysator genauer untersucht. Einen Schwerpunkt bildet die Betrachtung der Emulsion, die zur Abscheidung der Platin-Partikel auf CNTs verwendet wurde. Durch sequenzielle Probenentnahme während der zweistündigen Platin-Partikel-Synthese wird die Bildung und Reifung der Platinpartikel mittels XRD gezeigt. Schließlich folgt exemplarisch die Charakterisierung der erzeugten Platinteilchen hinsichtlich Größenverteilung und Homogenität via XRD und TEM.

9.1 Charakterisierung der Emulsion

9.1.1 Lichtmikroskopische Untersuchung

Die gemäß der Synthesevorschrift (5.4) hergestellte Emulsion wird unter einem Lichtmikroskop (Olympus BX 50) betrachtet. Dazu wird ein Tropfen der Emulsion auf einen Objektträger gegeben und ohne Deckglas untersucht. Man beobachtet in einer transparenten Flüssigkeit kugelförmige Objekte mit einer dunklen Hülle. Durch das Eintrocknen an Luft schrumpft die Hülle zusammen und es bleiben schwarze Reste. Die Kugeln haben vor dem Eintrocknen einen mittleren Durchmesser von $28 \mu\text{m}$ (Varianz: $5 \mu\text{m}$) (Abb. 9.1). Da sich außer Carbon Nanotubes keine

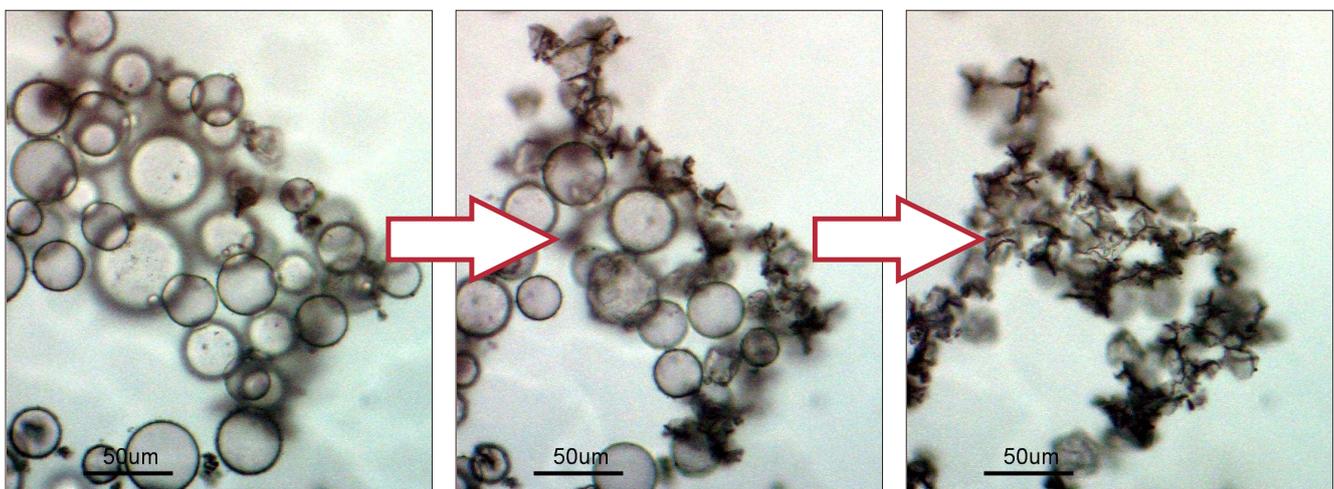


Abbildung 9.1.: Eintrocknen der Emulsion aus Butylacetat, CNT, Nafion und Ethylenglycol

weiteren dunklen Inhaltsstoffe in der Emulsion befinden, ist anzunehmen, dass es sich bei der

Zusammensetzung der Hülle um eine Mischung aus Carbon Nanotubes und Nafion[®] handelt. Aufgrund der mikroskopischen Aufnahmen kann noch nicht festgestellt werden, ob es sich bei der Emulsion um eine Wasser-in-Öl oder um eine Öl-in-Wasser-Emulsion handelt, da sowohl das Ethylenglycol als auch das Butylacetat in der entsprechenden Schichtdicke unter dem Mikroskop farblos erscheinen. Daher wurde ein ausschließlich in Ethylenglycol-Wasser-Mischungen löslicher Farbstoff genutzt (Fluorescein-Natriumsalz, Sigma-Aldrich-Nr. F6377), um das Ethylenglycol grün einzufärben. In Abbildung 9.2 erkennt man, dass das Innere der Kugeln mit Butylacetat gefüllt ist, da diese weißer erscheinen als das grünliche Ethylenglycol. Um die Farbunterschiede deutlich zu machen, wurden bei diesem Experiment keine CNTs zugefügt. Dieses Experiment

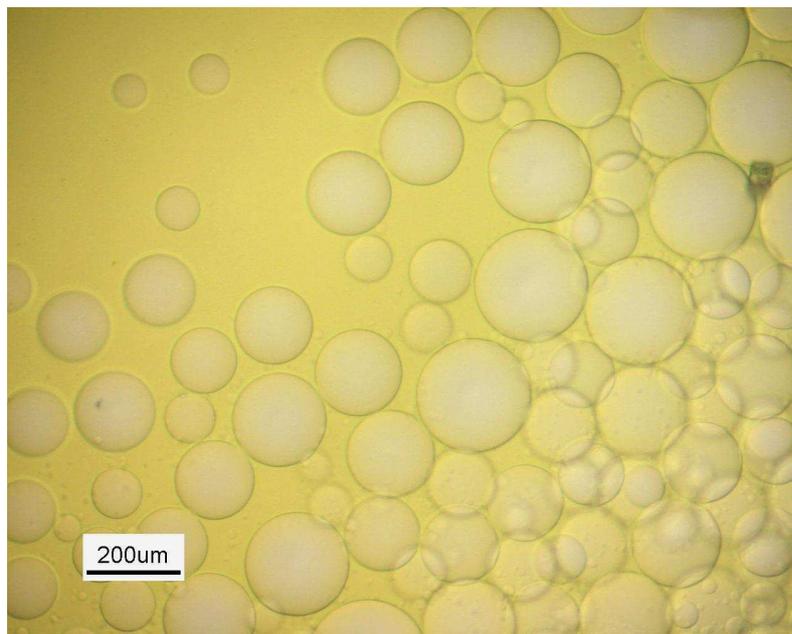


Abbildung 9.2.: Emulsion ohne CNTs, Ethylenglycol-Phase mit Fluorescein gefärbt

zeigt, dass nicht die Carbon Nanotubes, sondern das zugesetzte Nafion[®] als grenzflächenaktive Substanz wirksam wird und damit als Emulgator dient. Die eingesetzte Nafion[®]-Lösung wurde im Max-Planck-Institut für Kolloidforschung Potsdam in der Arbeitsgruppe von Prof. Markus Antonietti hinsichtlich sonstiger Tenside untersucht [Ant08]. Dabei wurde in Verdünnungsreihen versucht, die Kritische Mizell-Konzentration (CMC) zu bestimmen, was nicht gelang (siehe auch Abb.5.7). Daher kann ausgeschlossen werden, dass ein der Nafion[®]-Lösung zugesetztes Tensid für die Emulsionsbildung verantwortlich ist. Diese Information wurde auch vom Hersteller, Fa. DuPont, als Antwort auf eine Anfrage bestätigt. Unterlässt man den Zusatz von Nafion[®]-Lösung bei der Synthese, entsteht selbst bei sehr langen Ultraschallbehandlungen keine stabile Emulsion. Allerdings verhindert auch eine zu hohe Menge an Nafion[®]-Lösung die Bildung einer Emulsion. So konnte aus einem Gemisch von 5 ml Ethylenglycol, 1,6 ml Wasser, 10 ml Butylacetat und 66 mg Nafion[®]-Lösung keine stabile Emulsion erzeugt werden. Erst nach Zugabe der doppelten Menge an Flüssigkeit war eine Emulsionsbildung sichtbar. Ebenso konnte festgestellt

werden, dass die Temperatur während der Ultraschallbehandlung und nach der Herstellung die Stabilität beeinflusst. Bei kälteren Temperaturen (0°C) war die Emulsion prinzipiell stabiler als bei höheren Temperaturen. Steigt die Temperatur über 60°C, so ist keine Emulsionsbildung mehr möglich.

9.1.2 Modell

Vergrößerung der Oberfläche durch Emulsionsbildung

Durch die Emulsionsbildung und die „Aufspannung“ der Carbon Nanotubes auf den Butylacetat-Tröpfchen ist anzunehmen, dass sich die Kontaktfläche zwischen den CNTs und dem Ethylen-glycol stark vergrößert und es hierzu zu einer homogeneren Abscheidung von Platinpartikeln während der Synthese kommt. Die folgende Berechnung schätzt die Oberflächenvergrößerung unter folgenden Annahmen ab:

- Alle Carbon Nanotubes befinden sich homogen verteilt auf der Oberfläche der Kugeln
- Das gesamte Butylacetat wird für die Bildung der Emulsion verwendet und befindet sich im Innern der Kugeln
- die Kugeln berühren sich nur an wenigen Punkten.

Aus dem mittleren Durchmesser der Kugeln von 28 μm ergibt sich das Volumen einer Kugel nach

$$V = \frac{1}{6}\pi d^3 = 11494 \mu\text{m}^3 \quad (9.1)$$

Teilt man die verfügbaren 60 ml Butylacetat auf diese Volumina auf, erhält man eine Gesamtmenge von ca. 5,2 Mrd. Kugeln. Multipliziert man diese Zahl mit der Oberfläche einer Kugel gemäß

$$A = \pi d^2 = 2463 \mu\text{m}^2 \quad (9.2)$$

so erhält man für die Gesamtoberfläche einen Wert von ca. 13 m^2 . Zum Vergleich: Die durch die BET-Methode (siehe auch 4.1.6) bestimmte Oberfläche der eingesetzten Elicarb-MWNTs beträgt 212 m^2g^{-1} . Multipliziert mit der Gesamtmenge der eingesetzten MWNTs (60 mg) ergibt sich ein Wert von 12,72 m^2 . Es ist bemerkenswert, dass diese Werte in derselben Größenordnung liegen; eine Korrelation kann hieraus jedoch nicht abgeleitet werden. Versucht man, die gezeigten Beobachtungen zu interpretieren, so ist folgendes Modell denkbar: Butylacetat besitzt aufgrund seiner Estergruppe polare Eigenschaften, die durch die unpolare Kohlenstoff-Kette abgeschwächt werden. Daher löst es sich sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln aber nur

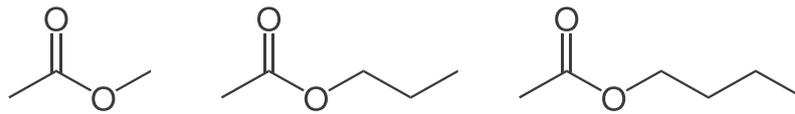


Abbildung 9.3.: Strukturformeln: Methylacetat (links), Propylacetat, Butylacetat

schlecht in polaren Substanzen (10 g l^{-1} Wasser). Die Länge der Kohlenwasserstoffkette ist hierbei maßgeblich für die Löslichkeit in Wasser: Verkürzt man diese um ein Kohlenstoffatom, erhält man Propylacetat (Essigsäure-Propylester), wovon sich die doppelte Menge bei sonst gleichen Bedingungen in Wasser lösen lässt. Bei Methylacetat (Essigsäure-Methylester) beträgt die Löslichkeit sogar 319 g l^{-1} . Durch die Säurebehandlung wurden die unpolaren Carbon Nanotubes mit OH- und COOH-Gruppen funktionalisiert. OH- und COOH-Gruppen weisen aufgrund der asymmetrischen Ladungsverteilung einen polaren Charakter auf. Allerdings ist anzunehmen, dass diese funktionellen Gruppen auf der Oberfläche einer CNT gleichverteilt angeordnet sind. Im Gegensatz zu den o.g. Acetaten ergibt sich daher kein Ladungsschwerpunkt, so dass sich die CNTs nicht in einer Flüssigkeit ausrichten. Nafion[®] hingegen weist offensichtlich einen La-

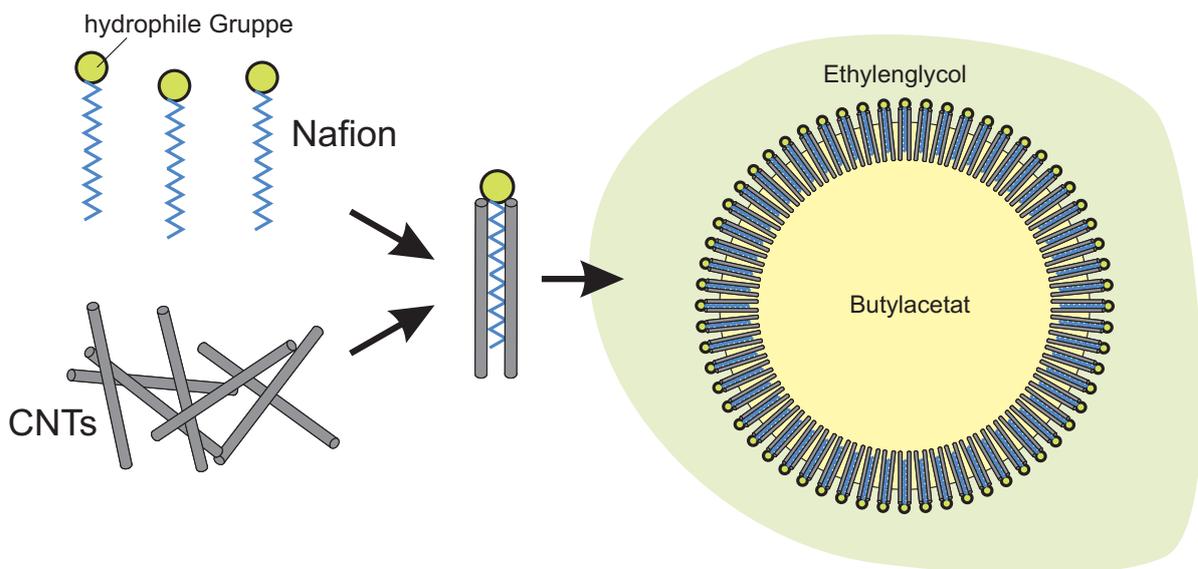


Abbildung 9.4.: CNT-Nafion-Modell in der Emulsion

dungsschwerpunkt auf (die hydrophile SO_3^- -Gruppe), da dies die notwendige Voraussetzung für die Bildung von hydrophilen Kanalstrukturen in der Membran ist, welche zur Protonenleitfähigkeit führt (siehe auch Abschnitt 2.3). Es wäre also denkbar, dass sich die CNTs zunächst an den hydrophoben, unpolaren Teil des Nafion[®]-Moleküls anlagern, und sich diese Struktur durch die hygroskopischen Eigenschaften der SO_3^- -Gruppe zur Ethylenglycol-Phase ausrichtet (siehe auch Abb. 9.4). Damit könnte erklärt werden, weshalb sich ausschließlich durch den Zusatz von Nafion[®] eine Emulsion bildet und sich die CNTs hauptsächlich an der Grenzfläche der butylacetatgefüllten Kügelchen befinden.

9.2 Charakterisierung des Platin-Katalysators

Bereits kurz nach der Synthese ist eine optische Kontrolle der erfolgreichen Platinabscheidung möglich, da das Kaliumhexachloroplatinat Ethylenglycol und Wasser intensiv gelb färbt. Ist das Filtrat nach dem Kochen der Mischung farblos und transparent, so ist davon auszugehen, dass ein hoher Anteil des Platinsalzes ($> 90\%$) zu metallischem Platin reduziert wurde. Eine dem Filtrat zugefügte Zinkperle färbte sich nicht schwarz, was in Gegenwart von Platinsalz der Fall sein müsste. Zusätzlich wurde das Filtrat in einer Porzellanschale eingedampft und mittels Röntgenfluoreszenzanalyse auf Spuren von Platin untersucht. Diese lagen jedoch unterhalb der Nachweisgrenze, die sich für Platin im ppm-Bereich befindet. Daher ist anzunehmen, dass die Reduktion des Platinsalzes mit einer sehr hohen Ausbeute erfolgt ist.

9.2.1 Transmissionselektronenmikroskop

Probe 260707-1 wurde gemäß der in 5.4 beschriebenen Synthesvorschrift hergestellt. Dabei wurden 60 mg Elicarb[®]MWNTs verwendet sowie 140 mg K_2PtCl_6 zugegeben, was einer Platinbeladung von ca. 45 wt% entspricht, sofern bei der Verarbeitung keine Materialverluste auftreten. Nach der Synthese wurden wie in 4.1.1 beschrieben eine TEM-Probe entnommen und untersucht. In Abbildung 9.5 erkennt man gut die Projektion der hellgrauen röhrenförmigen Struktur der Multiwall-Nanotubes. Diese haben im Gegensatz zu den fast kugelförmigen Platinteilchen einen geringeren Kontrast, was der im Vergleich zu Platin geringeren Atommasse von Kohlenstoff geschuldet ist. Es sind nur wenige Agglomerationen von Platinteilchen zu sehen. Mit Hilfe des Programms „Lince“ wurde durch Ausmessen die Größe von 120 Teilchen aus dieser

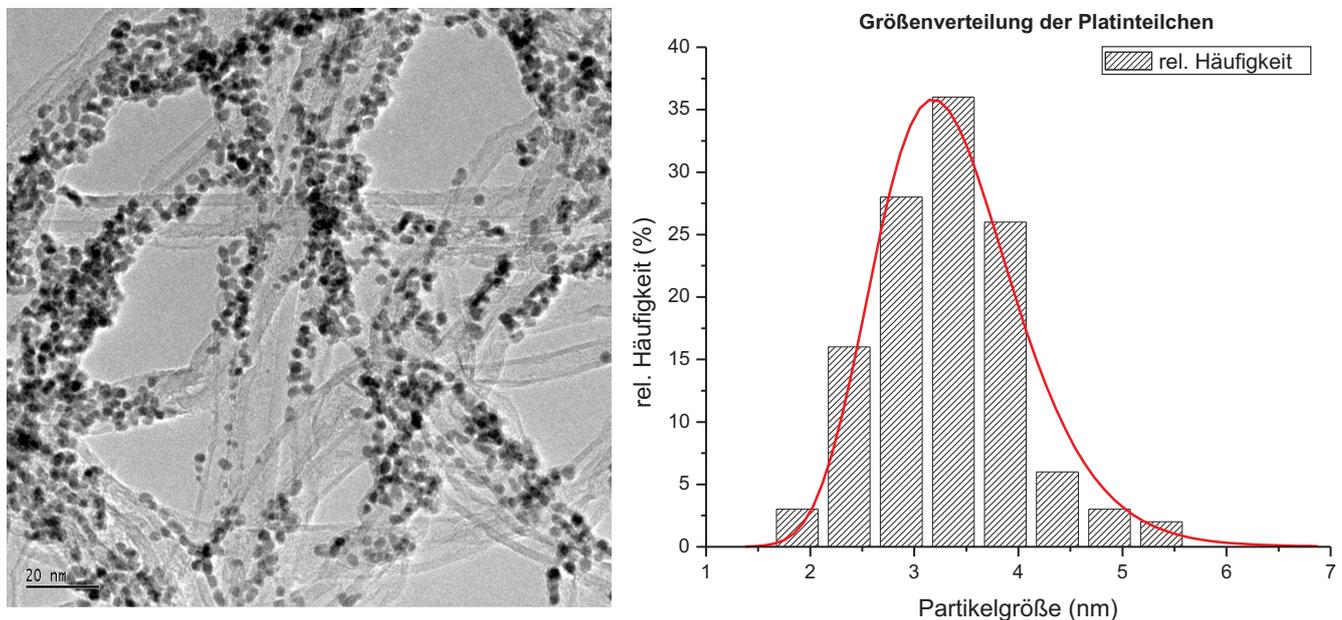


Abbildung 9.5.: TEM-Aufnahme und statistische Auswertung von Probe 260707-1

gen Struktur der Multiwall-Nanotubes. Diese haben im Gegensatz zu den fast kugelförmigen Platinteilchen einen geringeren Kontrast, was der im Vergleich zu Platin geringeren Atommasse von Kohlenstoff geschuldet ist. Es sind nur wenige Agglomerationen von Platinteilchen zu sehen. Mit Hilfe des Programms „Lince“ wurde durch Ausmessen die Größe von 120 Teilchen aus dieser

Aufnahme bestimmt. Anschließend wurden die Teilchen in Größenklassen eingeteilt und eine relative Häufigkeitsverteilung berechnet. Die Hüllkurve (rot) folgt einer Lognormal-Verteilung. Der arithmetische Mittelwert der Teilchengröße beträgt 3,2 nm, die mittlere Abweichung wurde zu 0,51 nm berechnet. Dies ist für die angestrebte Beladung von 45 wt% ein guter Wert. Zum Vergleich: Kinge [Kin04] hat einen kommerziell erhältlichen rußgetragerten Pt-Ru-Katalysator untersucht und erhält eine mittlere Teilchengröße von 3,18 nm bei 30 wt% Beladung. Insbesondere für die Auswertung der XRD-Daten ist es notwendig, die Form der Platinpartikel zu kennen. Diese beeinflusst die aus der Scherrer-Gleichung gewinnbare Partikelgröße. Hierzu wurden einige hochaufgelöste Aufnahmen der Platinpartikel im TEM erstellt (Abb. 9.6). In dieser Auf-

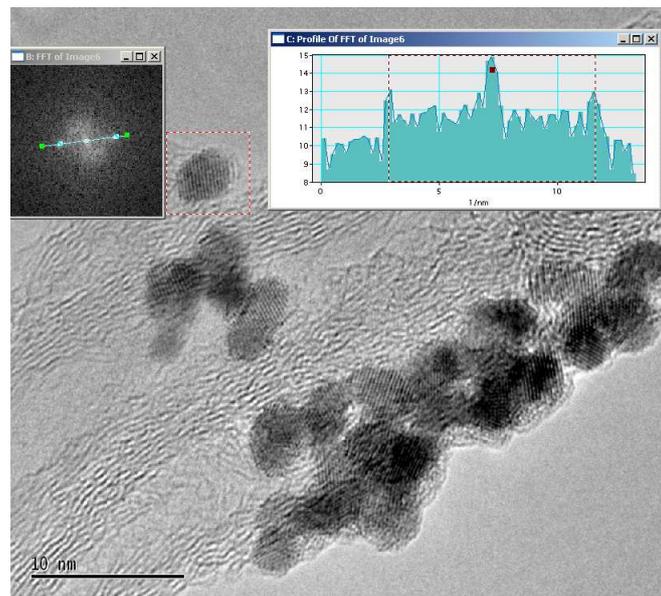


Abbildung 9.6.: TEM-Hochauflösung von Pt-Teilchen auf MWNT (Probe 260707-1)

nahme erkennt man, dass die Platinteilchen annähernd kugelförmig bis leicht elliptisch sind. Zudem sind die Netzebenen der Platinteilchen deutlich erkennbar. Mit Hilfe des Programms Gatan Digital Micrograph kann nun eine Fourier-Transformation des eingerahmten quadratischen Bildbereichs durchgeführt werden. Das dort befindliche Platinteilchen weist deutlich sichtbare Netzebenen auf. Diese Nahordnung entspricht in der Fouriertransformation einer bestimmten Frequenz, die dort in Form zweier heller Punkte sichtbar wird. Diese befinden sich auf einem konzentrischen Kreis um den hellen Punkt in der Mitte. Legt man nun durch diese drei Punkte eine Gerade und bestimmt die Helligkeit des Bildes entlang dieser Linie, so ergibt sich ein Intensitätsprofil. Nun kann man den Abstand zwischen den hellen Spitzen ermitteln (hier: $8,79 \text{ nm}^{-1}$) und daraus den Abstand der Netzebenen berechnen:

$$d_{hkl} = \frac{2}{8,79 \text{ nm}^{-1}} = 2,275 \text{ \AA} \quad (9.3)$$

9.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Ein Teil des hergestellten Katalysators wurde eingetrocknet, in einem Mörser leicht zerkleinert, in einen XRD-Probenhalter gegeben und mit einem Diffraktometer (STOE Stadi P) vermessen. Eine Auswertung des Röntgen-Pulver-Diffraktogramms von Probe 260707-1 wird in Grafik 9.7 gezeigt. Die Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode ergab zwei Phasen: Kohlenstoff (Graphit)

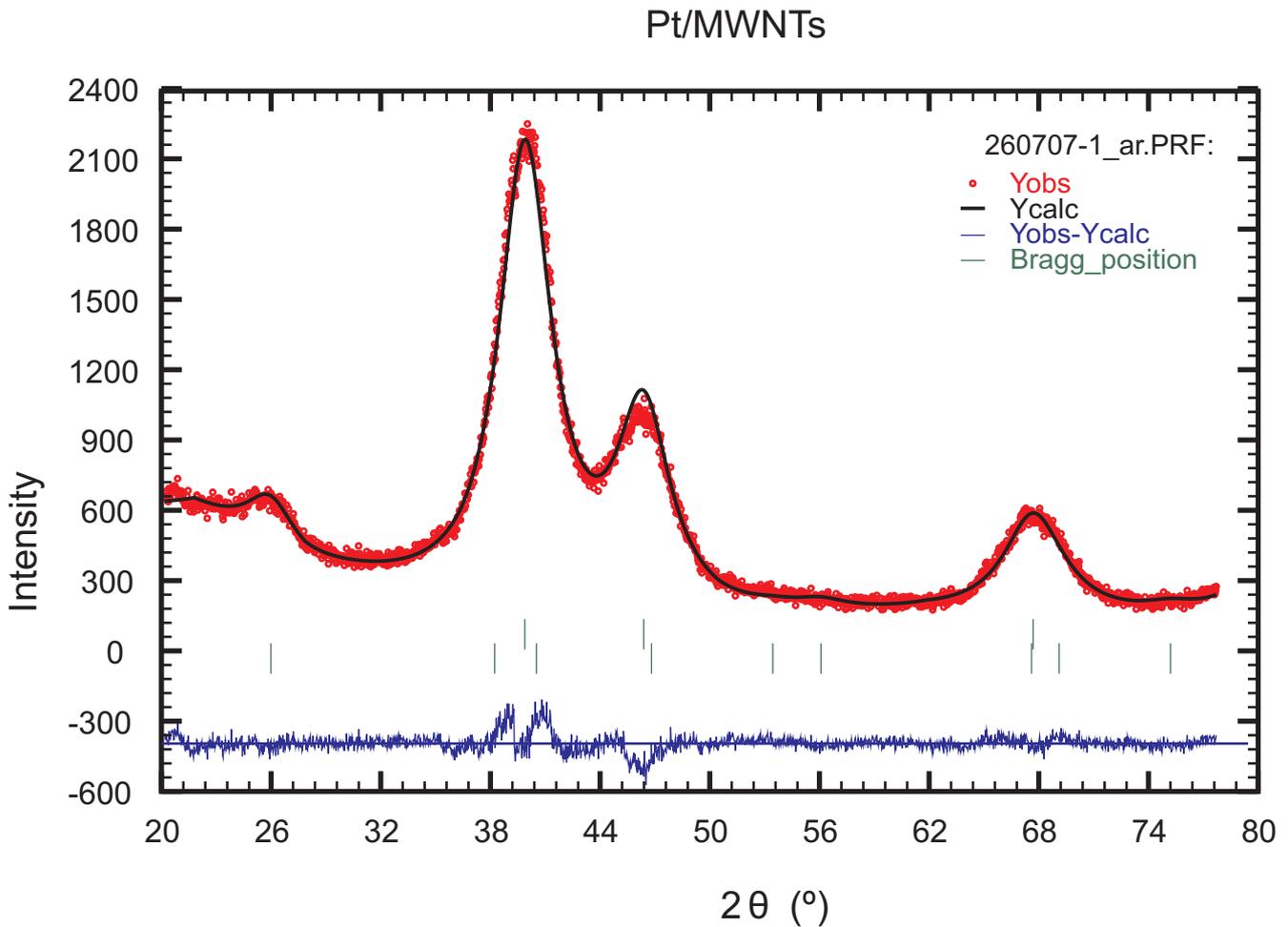


Abbildung 9.7.: Röntgen-Pulver-Diffraktogramm von Probe 260707-1

und metallisches Platin. Die Übereinstimmung zwischen den simulierten und den gemessenen Daten ist sehr gut, erkennbar an den geringen Abweichungen von der Nulllinie (blau). Unter Annahme, dass es sich um ideal kugelförmige Teilchen handelt, ergibt sich aus der Rietveld-Verfeinerung eine mittlere Teilchengröße von 1,8 nm. Die Differenz von 1,4 nm im Vergleich zu den TEM-Daten liegt bei derart kleinen Teilchen im Rahmen der zu erwartenden Abweichungen. Diese sind zum einen darauf zurückzuführen, dass Teilchen im TEM generell etwas größer erscheinen, da nur deren Projektion im Elektronenstrahl sichtbar ist. Zudem liegen kleine Teilchen mit gewisser Wahrscheinlichkeit unter größeren Teilchen und werden durch diese

verdeckt. Letztlich ist bei der hohen Beladung die manuelle Auszählung auch mit Fehlern verbunden, da zusammenliegende Teilchen nur schwer unterschieden werden können.

9.2.3 Diskussion

Die TEM-Aufnahmen des mit Hilfe des Emulsionsverfahrens synthetisierten Katalysatormaterials zeigen eine enge Größenverteilung der Platinpartikel auf den verwendeten Multiwall Carbon Nanotubes. Allerdings kann hiermit prinzipbedingt nur eine sehr kleine Stichprobe des hergestellten Materials untersucht werden. Durch die Röntgenpulverdiffraktometrie konnte aber festgestellt werden, dass die ermittelten Teilchengrößen auch für die gesamte Probe repräsentativ sind.

Kristallstruktur

Platin liegt in Form der kubisch-flächenzentrierten Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (#225) vor. Die Einheitsvektoren des Kristalls \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sind daher identisch und haben die Länge $a = 3,923 \text{ \AA}$ (Daten aus [ino09], ICSD#-52250). Der Netzebenenabstand ergibt sich nach [Foe09] damit zu

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (9.4)$$

Mögliche Werte für die Netzebenenabstände sind für Platin und Ruthenium in Tabelle 9.8 in Abhängigkeit der Orientierung des Kristalls berechnet worden. Nimmt man die Ebene $\langle 111 \rangle$ an, so ergibt sich damit für den Platin-Netzebenenabstand ein Wert von $2,26 \text{ \AA}$. Dies stellt eine gute Übereinstimmung mit dem durch die TEM-Analyse gewonnenen Netzebenenabstand von $2,275 \text{ \AA}$ dar und ist ein starkes Indiz dafür, dass es sich bei dem vorliegenden Partikel tatsächlich um Platin handelt und nicht etwa um einen metallischen Rückstand aus der Herstellung der Carbon Nanotubes. Anhand der Tabelle ist allerdings auch ersichtlich, dass die Netzebenenabstände von Platin und Ruthenium teilweise dicht beieinanderliegen, dass eine eindeutige Identifizierung der Elemente nur schwer möglich ist.

			Platin	Ruthenium
a [Å]			3,92	2,71
b [Å]			3,92	2,71
c [Å]			3,92	4,28
h	k	l	d-Werte Pt[Å]	d-Werte Ru[Å]
1	0	0	3,92	2,71
0	1	0	3,92	2,71
0	0	1	3,92	4,28
1	1	0	2,77	1,91
0	1	1	2,77	2,29
1	0	1	2,77	2,29
1	1	1	2,26	1,75
2	0	0	1,96	1,35
0	2	0	1,96	1,35
0	0	2	1,96	2,14
2	1	0	1,75	1,21
2	0	1	1,75	1,29
0	1	2	1,75	1,68
2	1	1	1,60	1,16
1	0	2	1,75	1,68
2	2	0	1,39	0,96
2	0	2	1,39	1,14
3	0	0	1,31	0,90
0	0	3	1,31	1,43

Abbildung 9.8.: Mögliche Gitternetzabstände von Platin und Ruthenium

9.2.4 Nachweis von verkapselten Rückständen aus der CNT-Herstellung

Bei wenigen Proben wurden durch die TEM-Aufnahmen auch einzelne Metallpartikel entdeckt, die von einer Hülle aus Kohlenstoff eingeschlossen waren. Die geschlossene Kohlenstoffhülle schützte in diesem Fall den Metallpartikel vor der Auflösung durch die Säure während der Reinigungsprozedur. Auch hier konnte der Abstand der Netzebenen mit der oben beschriebenen

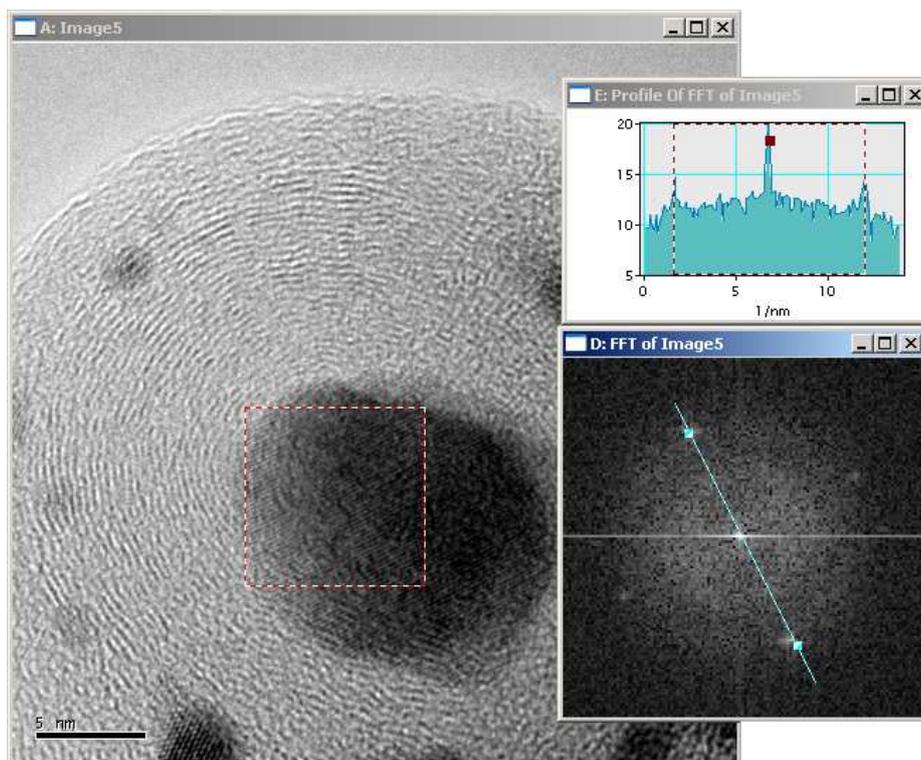


Abbildung 9.9.: Fremddpartikel mit amorpher CNT-Hülle

Methode bestimmt werden:

$$d = \frac{2}{10,48 \text{ nm}^{-1}} = 1,908 \text{ \AA} \quad (9.5)$$

Es wird angenommen, dass es sich bei dem beobachteten Partikel um einen Rückstand des MWNT-Katalysators (Eisen) handelt. Eine eindeutige Identifizierung anhand des Netzebenenabstands ist hier allerdings nicht möglich, da die in Frage kommenden Netzebenen denen von Platin und Ruthenium zu ähnlich sind.

9.3 Thermogravimetrie

Für die TGA-Untersuchung des MWNT/Platin/Nafion[®]-Kompositmaterials wurde folgende Probe hergestellt: 61,4 mg Elicarb[®] MWNTs mit Säure gereinigt, mehrfach mit Wasser gespült, abfiltriert, in 60 ml Butylacetat mittels Ultraschall dispergiert. 147,5 mg K₂PtCl₆ (Chempur, Ch 231103) in 10 ml Wasser gelöst, mit 60 ml Ethylenglycol und 0,5 ml 5%iger Nafion[®]-Lösung unter Ultraschalleinfluss zu einer Emulsion dispergiert, unter Rückfluss bei 150°C 2 h gekocht, abfiltriert und gespült. Durch Abwiegen des Filters wurde ein Materialverlust von 3 mg bestimmt (Trockenmasse). Vom Filterkuchen wurden 55 mg entnommen und bei 120°C im Ofen 12 h getrocknet. Der Rückstand von 39,9 mg wurde anschließend per TGA-MS untersucht. Dabei wurde die Probe von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ auf 800°C unter reinem Sauerstoff erhitzt. Der Massenverlust wurde aufgezeichnet und das Abgas mittels Massenspektroskopie untersucht. Abbildung 9.10 zeigt auf der rechten Achse den Massenverlust der Probe

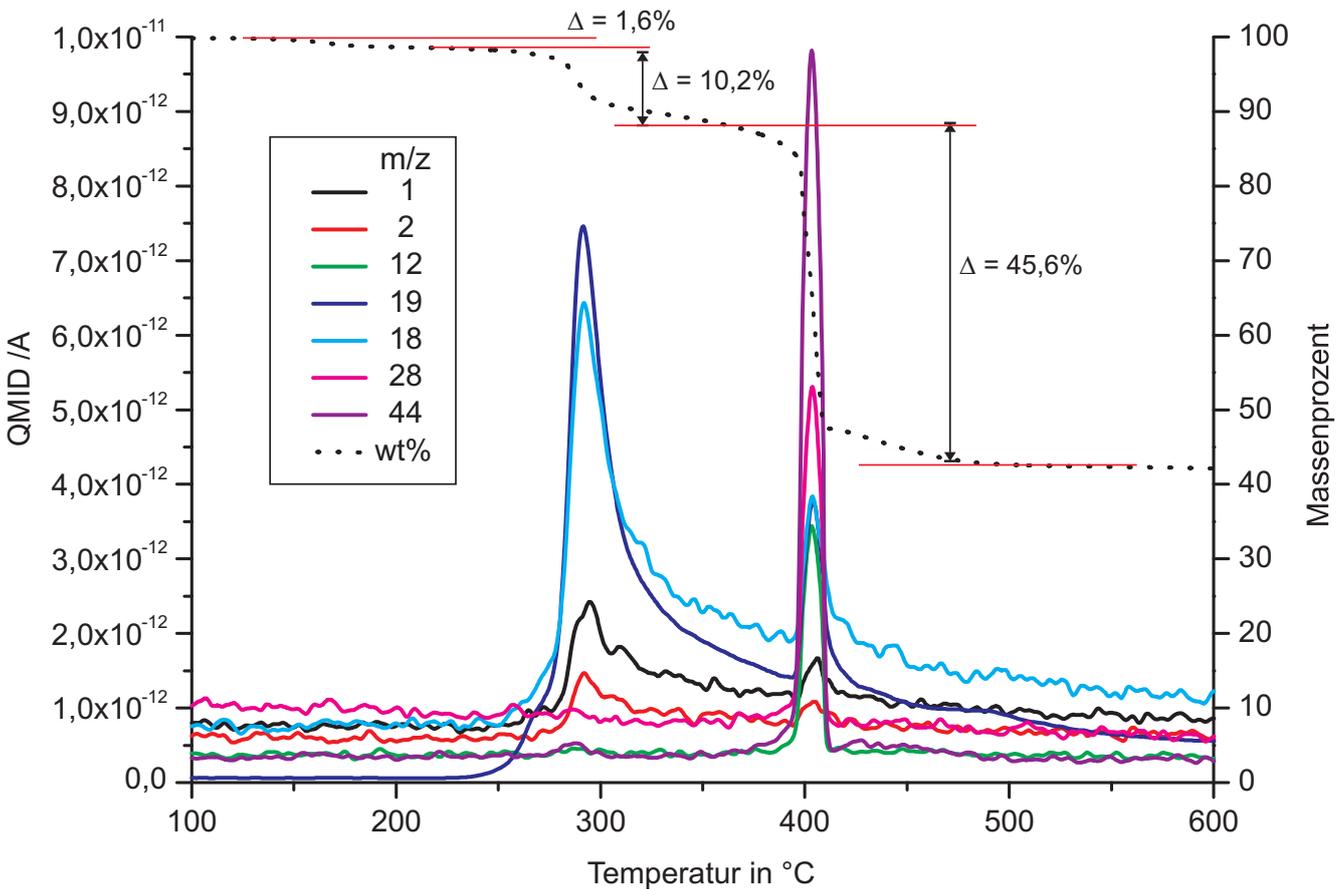


Abbildung 9.10.: Massenverlust und Massenspektrum von Probe 090708-4

(schwarz gepunktete Linie). Auf der linken Achse sind farbig die relevanten Signale des Massenspektrometers aufgetragen. Jede Kurve steht dabei für ein bestimmtes Verhältnis von Masse m zu Ladung z der detektierten Ionen. Die Amplitude des Signals mit m/z = 19 wurde durch den Faktor 100 geteilt, um es auf derselben Skala abbilden zu können.

Interpretation

Man erkennt auf der Massenverlust-Kurve mehrere Bereiche. Bis ca. 270°C ist die Probe stabil, es kommt nur zu einem geringfügigen Massenverlust von ca. 1,5 %, der auch bei aktiviertem Ruß zu beobachten ist. Dann setzt ein Reaktionsprozess ein, bei dem ca. 10 % des Materials umgesetzt wird. Dies ist auch an den ersten Peaks des Massenspektrums erkennbar. Zwischen 300°C und 400°C sinkt die Umsatzrate deutlich ab, bevor dann bei 400°C eine andere Reaktion zu einem Massenverlust von ca. 45 % führt. Ca. 42 % der Substanz werden auch bei Temperaturen über 600°C nicht weiter umgesetzt. Vergleicht man diese Messung mit der TGA-Messung unbehandelter Elicarb[®]-MWNTs (Abb. 8.2), so fällt auf, dass die Reaktion an den unbehandelten MWNTs erst bei ca. 600°C einsetzt, wohingegen die komplette Reaktion bei den platinieren MWNTs bereits nach Erreichung von 400°C abgeschlossen ist. Dies ist zum einen auf die katalytische Wirkung des Platins zurückzuführen, die auch bei vergleichbaren Vulcan-Ruß-Proben gezeigt werden konnte. Zum anderen unterscheiden sich bei beiden TGA-Messungen die verwendeten Reaktionsgase und die Aufheizraten. DuPont gibt in einem Nafion[®]-Datenblatt ([DuP09b]) die Zersetzungsprodukte von Nafion[®] beim Erhitzen in Luft an. Hier werden auch zwei Peaks bei 300°C und 400°C beschrieben, bei denen verschiedene Zersetzungsprodukte frei werden. Vergleicht man die im Diagramm auftretenden Signale qualitativ mit bekannten Massenspektren (s. Anhang Abb. A.2), so kann man die beiden Peaks bei 300°C mit dem m/z-Verhältnis 18 und 19 hauptsächlich Wasser zuordnen. Zudem kann Wasserstoff festgestellt werden (m/z 1 und 2). Der zweite Peak zeigt die Anwesenheit von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid an (Peaks bei m/z 12, 28 und 44). Schwefeldioxid oder eine Fluor-Verbindung konnten jedoch nicht nachgewiesen werden, obwohl diese bei der thermischen Zersetzung von Nafion[®] entstehen müssten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Reaktion bei 400°C unter anderem durch die Verbrennung der MWNTs verursacht wird. Allerdings kann man nicht ausschließen, dass sich auch Teile von Nafion[®] erst bei 400°C umsetzen. Daher kann man auch die dargestellten Massenverluste nicht eindeutig Nafion[®] oder MWNTs zuordnen. Sicher ist nur, dass die nach 800°C verbleibenden Massen metallischer Art sind. Bei einer vollständigen Umsetzung des zugesetzten Platins und der Annahme, dass sich der gesamte Feststoff aus der Nafion[®]-Lösung an die MWNTs anlagert, sollte sich die untersuchte Probe aus den in Tabelle 9.1 angegebenen Bestandteilen zusammensetzen.

Da aus o.g. Gründen nicht genau zwischen Nafion[®] und MWNTs unterschieden werden kann, ist

Stoff	Soll-Masse	wt%-Soll
MWNT	61 mg	43%
Nafion [®]	20 mg	14%
Platin	61 mg	43%

Tabelle 9.1.: Berechnete Zusammensetzung von Probe 090807-4

zumindest festzuhalten, dass die Platinabscheidung offensichtlich mit hervorragender Ausbeute von nahezu 100 % erfolgt.

9.4 Zeitabhängige Untersuchung der Katalysatorsynthese

Nach der Synthesevorschrift soll die Emulsion für 120 min auf einer Wärmebadtemperatur von 180°C gehalten werden. Währenddessen wird ein Teil des Ethylenglycols zu Aldehyden, Carbonsäuren und CO₂ umgesetzt (siehe auch [BPC⁺04]) und reduziert dabei die in der Lösung vorhandenen Platinsalze zu metallischem Platin und wasserlöslichen Salzen. Der genaue zeitliche Ablauf der Reaktion ist allerdings unklar. Ebenso ist nicht bekannt, wie schnell und ab welcher Temperatur sich die Platinteilchen bilden. Das folgende Experiment soll darüber Aufschluss geben.

Durchführung

Die Emulsion wird in einen Dreihals-Rundkolben gefüllt. Da die Mischung im Rückfluss gekocht wird, wird auf dem Mittelloch ein Intensivkühler angebracht und die Temperatur der Mischung durch ein Thermometer überwacht. Ab Start des Experiments wird in regelmäßigen Abständen die Temperatur des Wärmebades und der Mischung im Kolben gemessen. Gleichzeitig wird geprüft, ob die Flüssigkeit einen optisch sichtbaren Phasenübergang aufweist, der ein Indiz für das Aufbrechen der Emulsion darstellt. Ebenso wird eine kleine Menge der Syntheseflüssigkeit entnommen (ca. 1 ml). Nach dem Ende des Experiments werden die so gewonnenen Proben jeweils einzeln auf die Mitte eines Polycarbonatfilters (0,4 µm Porengröße, 13 mm Durchmesser) getropft, der auf einer Glasfritte liegend leichtem Vakuum ausgesetzt wird. Dabei wurde darauf geachtet, dass möglichst viel Material auf kleiner Fläche abfiltriert wird. Die Polycarbonatfilter werden anschließend in XRD-Probenträger eingesetzt und mit dem Pulverdiffraktometer STOE STADI P vermessen. Im folgenden Diagramm sind die Temperatur des Wärmebads, die Temperatur der Syntheseflüssigkeit und die Sichtbarkeit der Phasengrenze abgebildet (Abb. 9.11). Man erkennt zunächst den starken parallelen Anstieg beider Temperaturen bis zum Siedepunkt der Mischung, der bei ca. 120°C liegt. Bis zu dieser Temperatur ist auch noch eine Emulsion sichtbar, die sich bei weiterem Erhitzen in zwei Phasen trennt.

Jeder Punkt auf der Partikelgrößenkennlinie symbolisiert eine Probenentnahme, welche später mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) untersucht wurden. Die Probenpunkte wurden von 1-10 durchnummeriert. Proben 1 und 2 wurden nicht im XRD gemessen, da hier noch keine verwertbaren Daten zu erwarten waren. Proben 3-6 zeigten keine Reflexe, die auf Platinteilchen hindeuten. Die unverarbeiteten Daten sind in Abb. 9.12 dargestellt. Zusätzlich wurde eine Leermessung mit einem unbeladenen Polycarbonatfilter durchgeführt (schwarze Linie, "leer"). Man sieht zunächst einen exponentiellen Abfall der Zählrate bei kleinen Win-

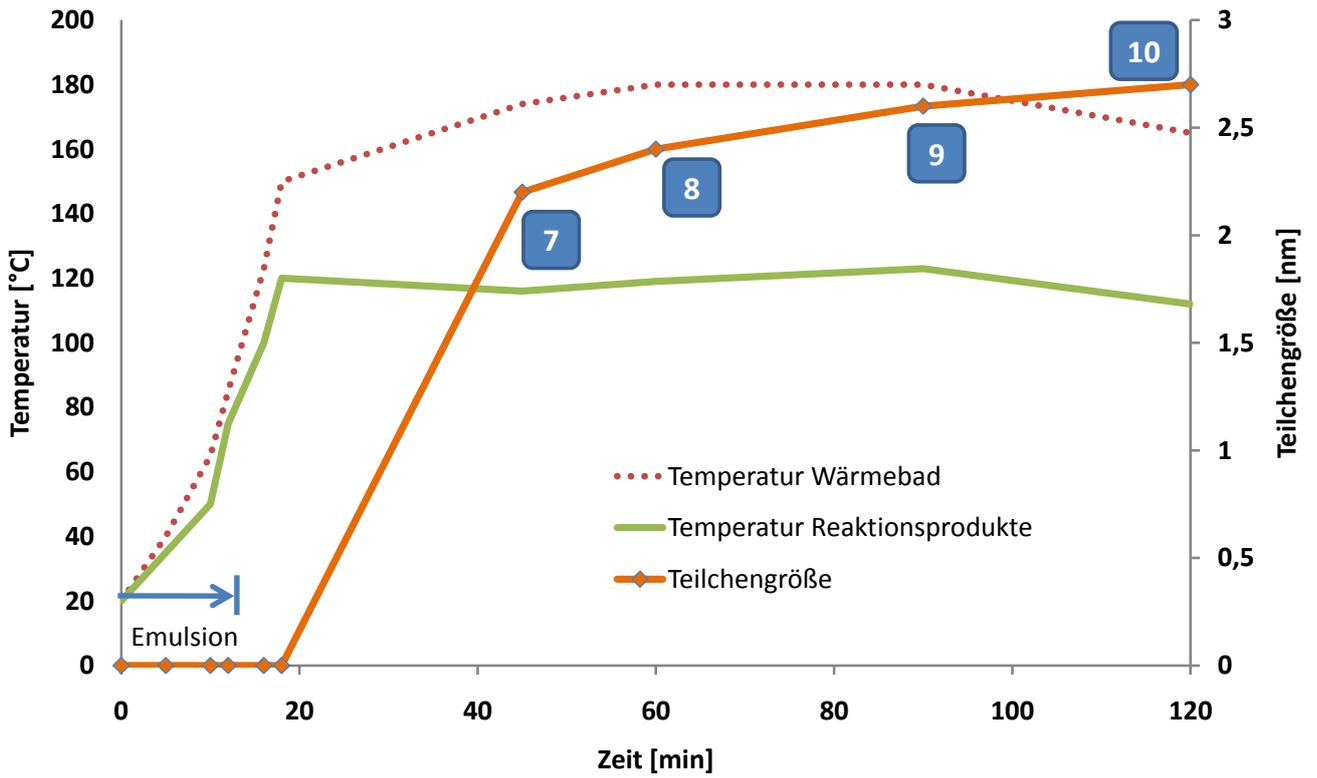


Abbildung 9.11.: Temperaturen, Partikelgröße und Phasenzustand Probe 291008

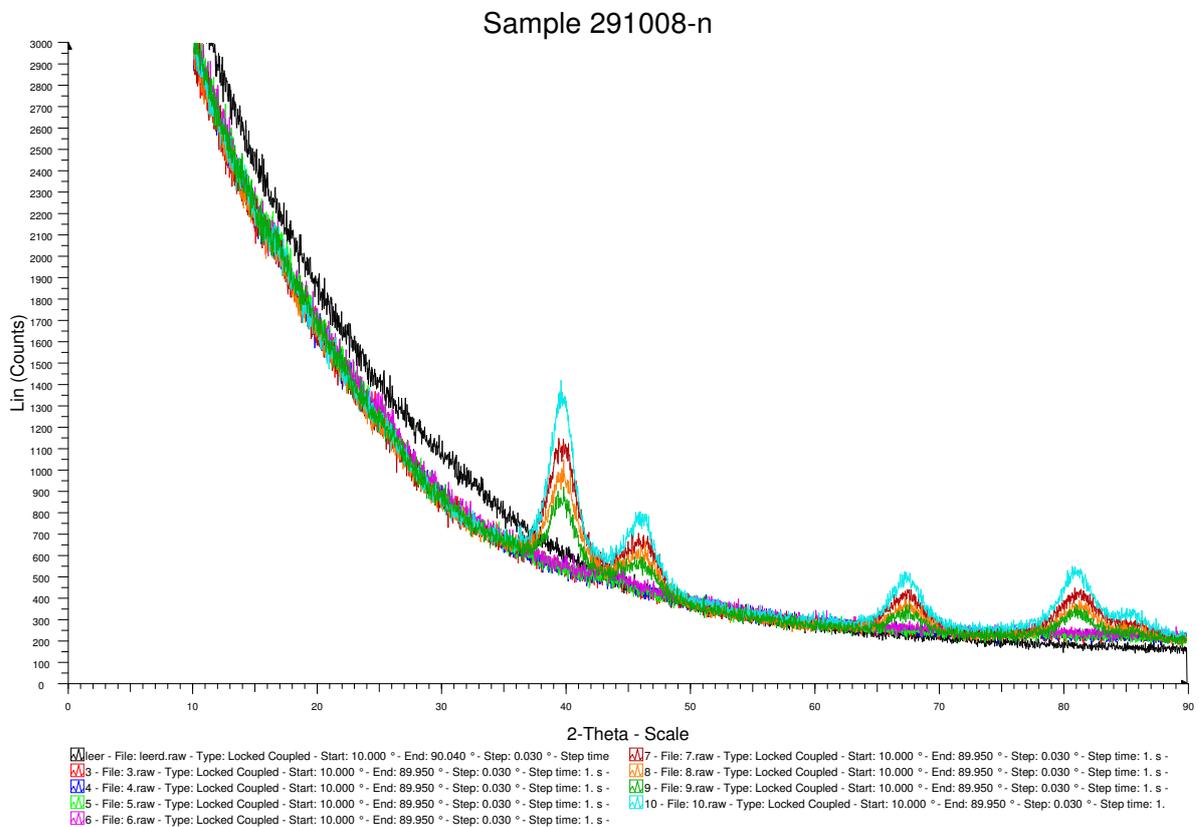


Abbildung 9.12.: XRD Proben

Probe	Teilchengröße
10	2,7 nm
9	2,6 nm
8	2,4 nm
7	2,2 nm

Tabelle 9.2.: Entwicklung der Teilchengröße während Synthese von Probe 291008

keln (2θ ca. 0-20°). Dies entspricht der Luftstreuung. Probe 3 bis 6 sind amorph, hier haben sich noch keine detektierbaren Platinteilchen gebildet (Auflösungsgrenze bei ca. 1,8 nm). Durch Rietveld-Verfeinerung wurden die in Tabelle 9.2 angegebenen Partikelgrößen ermittelt.

Erste Platinpartikel entstehen also bereits 30 min nach Beginn des Siedens. Innerhalb von 80 min wachsen diese um ca. 20 % bis zu ihre durchschnittlichen Endgröße von 2,7 nm. Da aus der Partikeluntersuchung mittels TEM (Abbildung 9.5) bekannt ist, dass die Partikel in guter Näherung eine Kugelform annehmen, muss keine Korrektur der aus der Scherrer-Formel erhaltenen Ergebnisse vorgenommen werden.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Erhöhung der Wärmeträgertemperatur weit über den Siedepunkt des Gemisches offensichtlich nicht notwendig ist, da dies zu keiner weiteren Temperaturerhöhung der Emulsion führt. Dies ist auch daran zu erkennen, dass die Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträger und Syntheseflüssigkeit während des Aufheizens bis zum Siedepunkt klein ist. Daraus kann geschlossen werden, dass der Wärmetransfer durch die Glaswand des Kolbens genügend hoch ist. Eine Temperatur von 140°C ist daher für die Synthese ausreichend.

9.5 Charakterisierung des Platin-Ruthenium-Katalysators

Wie in Abschnitt 5.4.3 beschrieben erfordert die Synthese von Pt/Ru-Mischkatalysatoren einen zweiten Arbeitsschritt, da offensichtlich die Anwesenheit von Butylacetat die Erzeugung von metallischem Ruthenium behindert. Daher wurde zunächst die Synthese eines Pt/MWNT-Katalysators durchgeführt (21,6 mg MWNTs, 45,4 mg K_2PtCl_6 , 410 mg 5 %ige Nafion[®]-Lösung). Nach dem Abfiltrieren von Butylacetat und Ethylenglycol und anschließendem Spülen wurde das Substrat erneut in Ethylenglycol dispergiert und 62 mg $RuCl_3$ zugegeben, welches zuvor in einer kleinen Menge Ethylenglycol unter leichtem Erwärmen und Rühren gelöst wurde. Nach erneuter kurzer Ultraschallbehandlung wurde die Mischung erhitzt und 120 min unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abschalten der Heizung wurde die Mischung über Nacht gerührt und anschließend abfiltriert und gespült (Probe 270508).

9.5.1 Diffraktogramm und Oberflächenstruktur

Ein Teil der Probe 270508 wurde getrocknet, im Mörser leicht zerkleinert und in einen Probenhalter für das STOE-Diffraktometer gefüllt. Abbildung 9.13 zeigt das mit Fullprof ausgewertete Diffraktogramm der Probe. Die Positionen der Reflexe für Platin und Ruthenium sind durch die grünen Linien angegeben und konnten mit einem zwei-Phasen-Modell Pt/Ru sehr gut modelliert werden. Bei $2\Theta = 25^\circ$ ist noch eine Abweichung zwischen den gemessenen Werten (rot) und dem Modell (schwarz) zu sehen. Dieser schwache Reflex stammt von den teilkristallinen Carbon Nanotubes. Aus den Parametern der Rietveld-Verfeinerung wurde daraufhin die Korngröße für die Platinteilchen mit 3,7 nm und die der Rutheniumpartikel mit 3,8 nm bestimmt.

Abbildung 9.14 zeigt die Oberfläche des Elektrodensubstrats. Hierzu wurde ein Tropfen der sprühfertigen Katalysator-Tinte auf einen SEM-Probenteller gegeben und getrocknet. Man erkennt eine stark poröse und dennoch gleichmäßige Struktur. Diese Tinte wurde zur Herstellung der Kathodenseite der MEA 040608-2 verwendet. Die Leistungsdaten dieser MEA im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb und im Methanol/Sauerstoff-Modus sind in Abschnitt 10.5 aufgeführt.

Probe 270508: Pt/Ru auf MWNTs

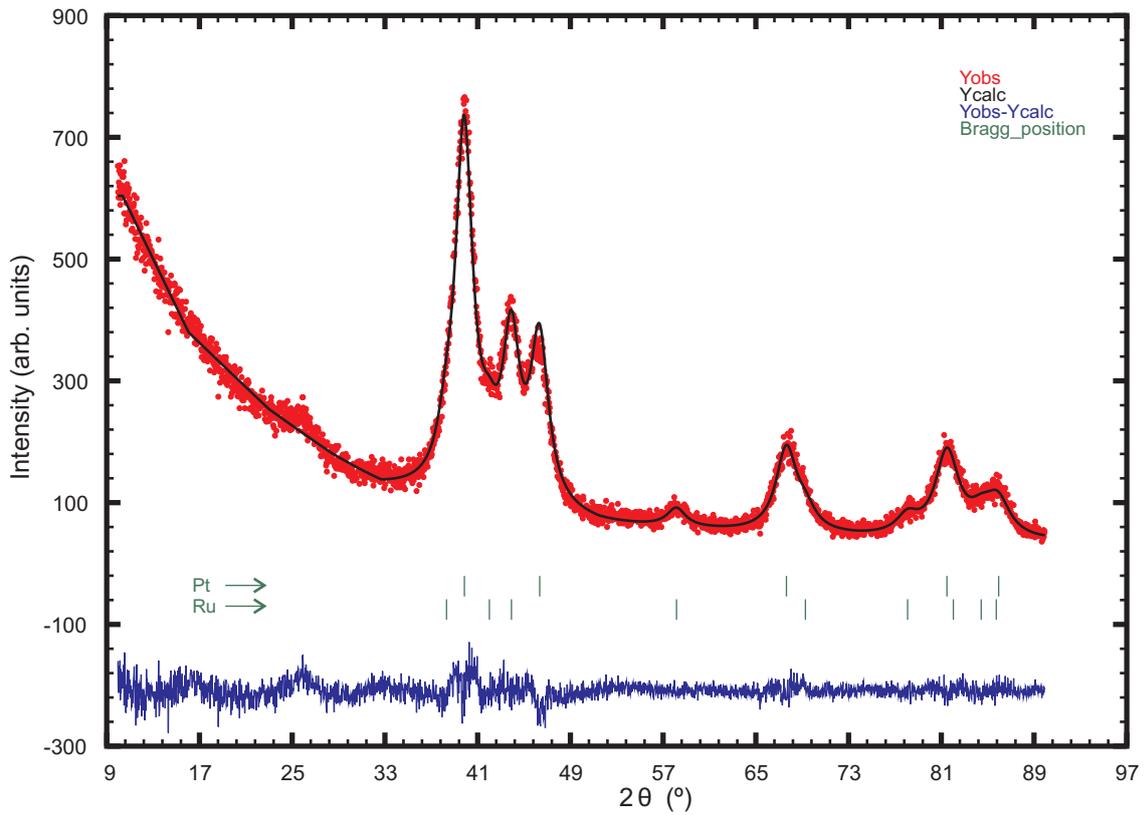


Abbildung 9.13.: ausgewertetes Diffraktogramm von Probe 270508

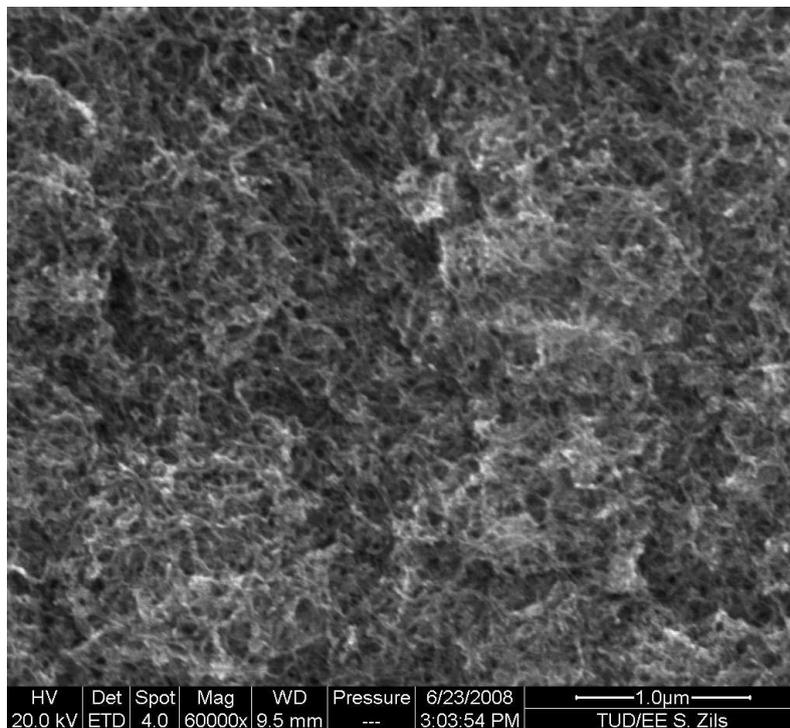


Abbildung 9.14.: SEM-Aufnahme der getrockneten Probe 270508

9.6 Zykvoltammetrie

Durch die Zykvoltammetrie ist es möglich, die elektrochemische Aktivität von Katalysatorsubstraten zu messen (vergl. Abschnitt 4.2.1). Julian Knippel hat in seiner Studienarbeit [Kni09] viele der Pt-MWNT und Pt/Ru-MWNT-Katalysator-Tinten mittels der zyklischen Voltammetrie untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass es sehr schwierig ist, einen quantitativen Vergleich zwischen den einzelnen Proben durchzuführen. Zunächst war es erforderlich, den Feststoff-Gehalt der Tinte zu erhöhen, bevor diese auf die kreisförmige Glaskohlenstoff(GC)-Elektrode aufgebracht werden konnte. Dies erfolgte durch teilweises Verdampfen des Lösungsmittels. Anschließend wurde ein Tropfen der konzentrierten Substanz auf die GC-Elektrode aufgebracht und eingetrocknet. Auch hier trat das Problem auf, dass die MWNT-Schicht beim Trocknen des Lösungsmittels stark schrumpft und daher die Oberfläche kaum noch verlässlich bestimmbar ist. Abbildung 9.15 zeigt die Deckschichtdiagramme dreier Proben: Platin/Ruthenium auf MWNTs (rot, Bezeichnung 270508), Platin auf MWNTs (grün, Bezeichnung 090708-4) sowie reine MWNTs mit Nafion[®]-Zusatz (schwarz). Alle Messungen wurden in einem Elektrolyt aus 0,1 M HClO₄ und 0,1 M Methanol durchgeführt. Die Spannungsanstiegs-Geschwindigkeit betrug 20 mV/s, die Elektrodenfläche 0,07 cm². Als Referenzelektrode wurde eine Silber/Silberchlorid-Elektrode verwendet, wobei die gemessene Spannung bei der Auswertung auf RHE (Standard-Wasserstoff-Elektrode) umgerechnet wurde. Die Spitzenwerte des angelegten Dreieckspotentials betragen -0,5 V und 1,2 V (bezogen auf Ag/AgCl-Referenz). Um die Auflösung des Rutheniums bei hohen Potentialen während der Messung zu verhindern, wurden das Intervall bei diesen Proben auf -0,4 V und 0,7 V verkleinert. Alle hier dargestellten Kurven werden zeitlich gesehen im Uhrzeigersinn durchfahren und zeigen jeweils einen stabilen Zustand nach einigen bereits durchlaufenen Zyklen.

Auswertung

Zunächst fällt auf, dass die absoluten Ströme bei allen Proben unterschiedlich sind. Dies ist bei Pt/Ru und Pt auf unterschiedlich aktive Oberflächen zurückzuführen, die zwischen Katalysator und Elektrolyt bestehen. Wie erwartet zeigt die Probe der reinen MWNTs keine Aktivität. Bei einer Vergrößerung der Kurve ist lediglich eine leichte Hysterese sichtbar, die auf die Umladung der kapazitiven Doppelschicht zurückzuführen ist. Vergleicht man die Pt-MWNT- und die Pt/Ru-MWNT-Kurve, so sind mehrere Peaks zu erkennen. Peak 1 bzw. a ist auch in methanolfreien wässrig-sauren Elektrolyten immer vorhanden und zeigt die Desorption von an Platin adsorbiertem Wasserstoff an. Aus der Fläche unter diesem Peak lässt sich die reale aktive Oberfläche der gemessenen Proben abschätzen. Da die Pt/Ru-Probe eine viel kleinere aktive Oberfläche aufweist als die Pt-Probe, ist ein direkter Vergleich der gemessenen Ströme nicht erlaubt. Einzig die Potentiallage der nachfolgenden Peaks kann als Indikator für deren Aktivität verwendet werden. Während der Peaks 2, 3 und b kommt es zur Oxidation des Methanols in der Lösung. Die

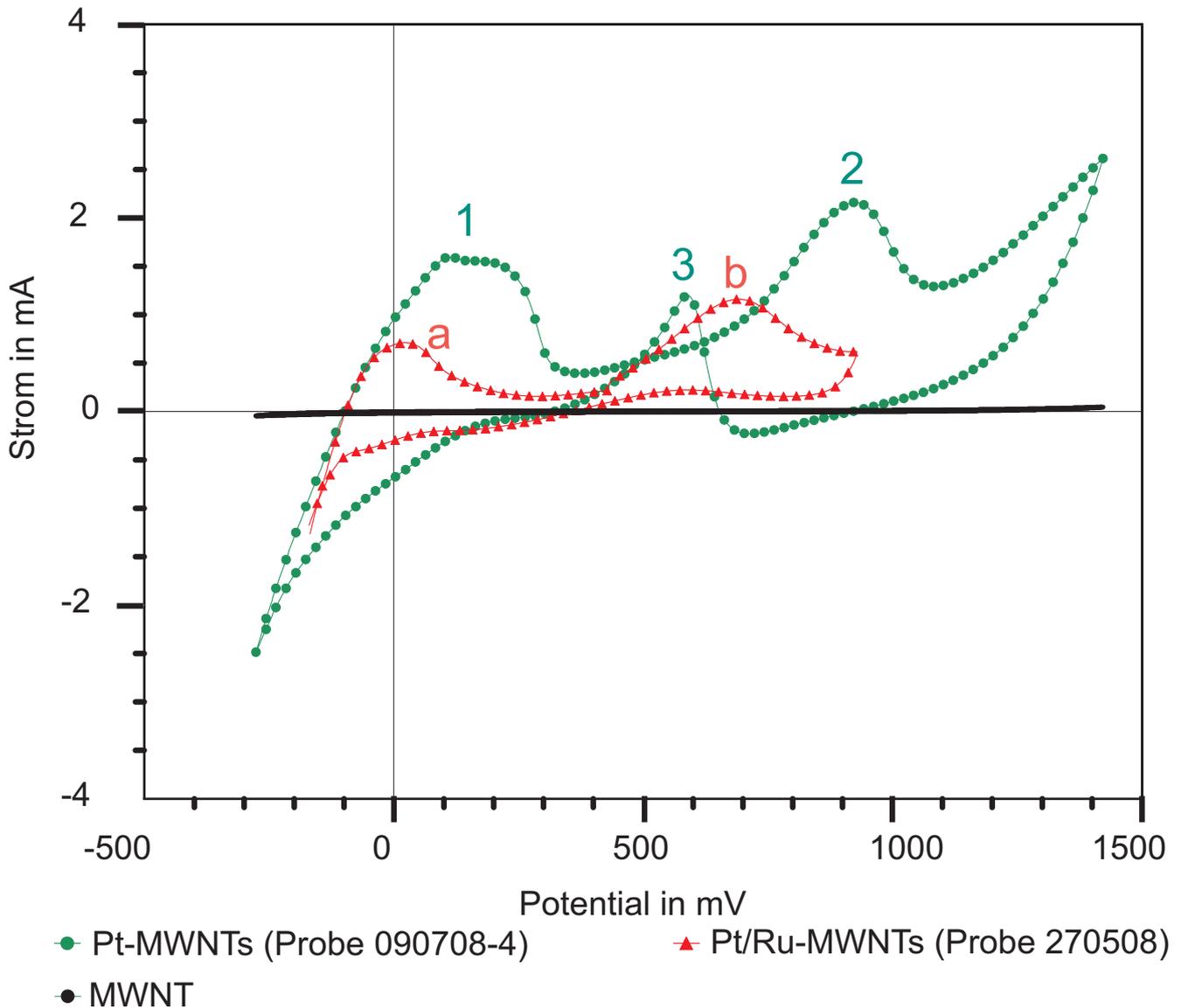


Abbildung 9.15.: Zyklovoltammogramm Pt-MWNT, Pt/Ru-MWNT und MWNT

negativen Ströme bei niedrigen Potentialen deuten auf Wasserstoff-Bildung hin, der Strom bei hohem Potential auf die Bildung von Sauerstoff. Dabei wird das im Elektrolyt enthaltene Wasser umgesetzt. Das im Vergleich zu Peak 2 niedrigere Onset-Potential von Peak b zeigt die Aktivität von Ruthenium für die Methanoxidation an (nach Roth et al [RMH⁺02]).

10 Untersuchung der Membran-Elektroden-Einheit

Dieses Kapitel berichtet über Untersuchungen an der fertig hergestellten Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Für die Herstellung einer funktions- und leistungsfähigen MEA ist viel Erfahrung notwendig, da eine Vielzahl von Parametern die Leistungsfähigkeit entscheidend beeinflussen. Ein Großteil dieser Parameter ist messtechnisch kaum erfassbar oder korreliert stark mit anderen Parametern. Generell lassen sich die Variationsmöglichkeiten in mehrere Gruppen einteilen:

- Wahl des Herstellungsverfahrens (Airbrush, Heißpressen)
- Vor- und Nachbehandlung des Membranmaterials, Materialauswahl
- Parameter des Herstellungsverfahrens (Feststoffgehalt der Tinte, Sprühabstand)
- Zuschlagstoffe/Zusammensetzung des geträgerten Katalysators (PTFE, Nafion[®]-Gehalt)
- Morphologie der aufgetragenen Schicht (Einfachschicht, Gradientensystem)

Diese Vielfalt an Variationsmöglichkeiten bei begrenzten Ressourcen erzwingt eine Einschränkung auf wenige vielversprechende Routen, um diese zu optimieren. Dabei muss darauf geachtet werden, alle übrigen Parameter während Herstellung und Test so konstant wie möglich zu halten. Daher wurde zunächst nach einem geeigneten reproduzierbaren Herstellungsverfahren für die Membran-Elektroden-Einheit gesucht. Drei MEA-Herstellungsverfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht:

- Heißpressen von feuchtem Buckypaper auf die MEA
- DECAL-Methode
- Airbrush/Sprühtrocknen

10.1 Vergleich der Herstellungsverfahren

Wie bereits erwähnt unterscheidet sich das Verhalten von Carbon Nanotubes bei Kontakt mit Flüssigkeiten stark von Carbon Black. So ist das Quellverhalten deutlich ausgeprägter. Eine kleine Menge (z.B. 5 mg/l) CNTs kann in einem Isopropanol-Wasser-Gemisch zu einer hochviskosen Dispersion führen, die sich nicht mehr in einer Sprühpistole verarbeiten lässt. Beim Trocknen führt dieser Effekt zudem zu einer starken Schrumpfung und damit großen Inhomogenitäten, die verhindert werden müssen.

10.1.1 Heißpressen

Wie in Abschnitt 6.2.3 beschrieben wird hierbei das mit den Katalysatorpartikeln beschichtete CNT-Substrat aus der wasserbasierten Lösung über einen Filter von den flüssigen Bestandteilen getrennt und noch feucht beidseitig unter Druck und Temperatur auf die konditionierte Nafion[®]-Membran gepresst. Erste Versuche zeigten, dass sich der Polycarbonat-Filter nach dem Verpressen nicht von der CNT-Schicht lösen ließ. Eine Beschichtung des Polycarbonat-Filters durch das vorherige Filtrieren einer stark verdünnten PTFE-Suspension vor der Filtration der CNTs ermöglichte das Ablösen der Polycarbonat-Membran nach dem Aufpressen. Bild 10.1 zeigt eine MEA, die durch das Heißverpressen eines SWNT-Buckypapers (Elicarb[®]-Wetcake) hergestellt wurde. Bemerkenswert ist die glatte und gleichmäßige Struktur der aufgetragenen



Abbildung 10.1.: SWNT-Elektrode auf Nafion-117, heißgepresst

Schicht ($d = 35 \text{ mm}$). Eine Widerstandsmessung mit Hilfe eines Multimeters ergab reproduzierbar einen elektrischen Widerstand von ca. 15Ω beim Auflegen der Messspitzen an gegenüberliegende Randseiten. Die Funktion der aus dieser Membran hergestellten Brennstoffzelle war ungenügend. Dies muss jedoch nicht dem Herstellungsverfahren als solchem geschuldet sein, da zu diesem frühen Zeitpunkt dieser Arbeit die Herstellung der Katalysatorpartikel auf dem CNT-Material noch nicht ausgereift war.

10.1.2 DECAL

Das DECAL-Verfahren, detailliert beschrieben durch Xie et al. [XGZS04] und Wilson et. al [WG92b], wurde sowohl mit konventionellem Katalysatorsubstrat als auch mit Carbon Nanotubes getestet. Grundlage ist das Anrühren einer viskosen Dispersion aus Katalysatorsubstrat, Nafion[®] und Glycerin, die dann mit einem Rakel auf teflon[®]- oder kaptonbeschichtete Platten in konstanter Schichtdicke aufgetragen wird. Nach dem Trocknen mit Heißluft werden die Platten entnommen und mit der Katalysatorseite auf eine in einem Rahmen eingespannte, trockene Nafion[®]-Membran heißverpresst. Das notwendige Equipment ist in Abbildung 10.2 zu sehen. Die mit dem DECAL-Verfahren hergestellten konventionellen Brennstoffzellenmembra-

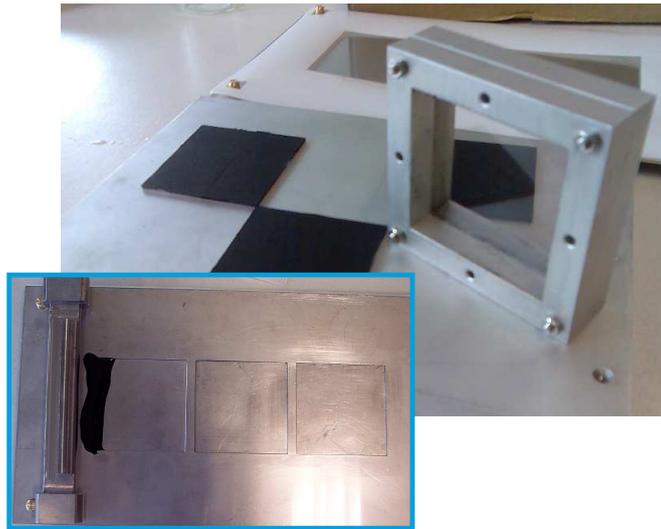


Abbildung 10.2.: DECAL-Vorrichtung und -Platten

nen wiesen keine signifikante Verbesserung der Leistung gegenüber den mit Airbrush hergestellten Membranen auf. Zudem ist das DECAL-Verfahren aufgrund der langen Trocknungszeit der hauptsächlich auf Glycerin basierenden Dispersion recht zeitaufwändig. Nach dem Verpressen der mit Kaptonfolie beschichteten Platten war es schwierig, diese wieder von der Membran zu lösen, dabei wurde vielfach die Katalysatorschicht beschädigt. Bei Versuchen mit Carbon Nanotubes trat das große Quell- und Schrumpfungsvermögen der CNTs beim Trocknen negativ hervor; es entstanden beim Trocknen der Masse große Risse in der Schicht. Daher kann das DECAL-Verfahren in dieser Form für die Herstellung von MEAs aus CNTs nicht empfohlen werden.

10.1.3 Airbrush

Beim Airbrushverfahren wird eine besonders niedrigviskos eingestellte Suspension („Tinte“) mit einer Airbrushpistole zerstäubt. Die feinen Tröpfchen trocknen auf der beheizten Nafion[®]-Membran an und bilden so eine sehr dünne Schicht. Details zum Verfahren sind in Abschnitt 6.2.4 beschrieben. Das Airbrushverfahren hat sich als eine effektive Methode zum Erzeugen sehr dünner Schichten aus Carbon Nanotubes erwiesen. Voraussetzung ist allerdings das Erzeugen einer sprühfähigen Dispersion. Durch ihre Morphologie der CNTs tendieren diese dazu, große Agglomerate zu bilden und damit die feine Düse der Airbrushpistole zu verstopfen. Da die Flüssigkeit bei der Airbrushpistole nicht unter Druck gesetzt wird, sondern die Zuführung der Tinte ausschließlich über den Bernoulli-Unterdruck geschieht, können die Agglomerate nicht entfernt werden. Wie in 5.4 beschrieben, kann das Problem der Agglomeration mit Hilfe von Butylacetat gelöst werden. Obwohl das Butylacetat nach der Katalysatorsynthese durch Abfiltrieren entfernt wird, sind die Carbon Nanotubes im Filterrückstand sehr gut in einer 1:1-Mischung aus Isopropanol und Wasser dispergierbar, sofern dieser direkt nach dem Filtrieren im feuchten

Zustand weiterverwendet wird. Das hohe Quellvermögen der CNTs führt jedoch schnell zu einer Erhöhung der Viskosität der Flüssigkeit, so dass sich eine Feststoffmenge von 1 mg pro ml Flüssigkeit als optimal herausgestellt hat. Neben den guten Sprüheigenschaften hat eine geringe Feststoffkonzentration den Vorteil, dass bei Bedarf auch sehr dünne Schichten erzeugt werden können. Bei dickeren Schichten ist anzunehmen, dass durch die Notwendigkeit des mehrmaligen Sprühauftrags die Gleichmäßigkeit der Schicht erhöht wird.

Sprühvorgang

Der Aufbau des Sprühstands wird in Abschnitt 6.2.4 beschrieben. Die Suspension aus Isopropanol, Wasser und dem CNT-geträgerten Katalysator (im Folgenden Pt-MWNT genannt) wird direkt nach dem Dispergieren verwendet. Dazu werden 3 ml mit einer Pasteur-Pipette entnommen und in den Trichter der Airbrush-Pistole gefüllt. Diese wird mit Stickstoff bei 1,5 bar betrieben und in gleichmäßigen Schleifen in ca. 5-10 cm Abstand über die zu beschichtende Fläche geführt. Der Flüssigkeitsstrom wird dabei so dosiert, dass die auf der beheizten Membran auftreffenden Tröpfchen innerhalb von 1-2 Sekunden antrocknen. Die erste Schicht CNTs ist dabei so dünn, dass die Bedeckung der Membran nur durch einen leichten Grauschleier und eine matte Oberfläche wahrnehmbar ist. Es muss darauf geachtet werden, dass die zweite Schicht erst dann aufgetragen wird, wenn die erste Schicht bereits getrocknet ist. Bei einer Membrantemperatur von 110°C können so ca. 3 ml Tinte auf einer Fläche von 10 cm² innerhalb von 5-10 Minuten aufgetragen werden. Die entstehende Schicht ist mattschwarz, homogen und weist einen guten Zusammenhalt auf. Selbst beim Wenden der Membran (um die zweite Seite zu beschichten) ist kaum Abrieb feststellbar. Die so hergestellte MEA kann ohne weitere Bearbeitungsschritte direkt in einer Brennstoffzelle verwendet werden. Hierzu wird, wie in 7.2 beschrieben, beidseitig eine Gasdiffusionslage aus Carbon Cloth (Etek ELAT[®]LT1400W) aufgelegt, die durch ihre mikroporöse Schicht einen guten Kontakt zur Elektrode herstellt. Aufgrund der guten Ergebnisse wurde daher das Airbrush-Verfahren zur Herstellung aller weiteren MEAs genutzt, die im Folgenden beschrieben werden.

10.2 Untersuchung der Airbrushed-MEA

Dieser Abschnitt behandelt die Untersuchung von Proben, die mit Hilfe der Airbrush-Technik hergestellt wurden. Hierzu werden hauptsächlich bildgebende Methoden (SEM) und UI-Kurven verwendet. Folgende Experimente wurden durchgeführt und untersucht:

- Airbrush von Pt-MWNTs auf das Backing (Carbon Cloth), heißpressen auf Nafion[®] 117
- Airbrush von Pt-MWNTs auf Nafion[®] 117, kein Heißpressen
- Einfluss eines PTFE-Zusatzes
- Verringerung der Pt-MWNT-Menge und der Elektrodendicke

- Einfluss von Zwischenlagen aus MWNTs

10.2.1 Pt-MWNTs auf Carbon Cloth

Die Gasdiffusionslage einer PEM-Brennstoffzelle besteht meist aus Toray Paper oder Carbon Cloth (siehe auch 2.4). Neben dem Auftragen der Pt-MWNTs auf die Nafion[®]-Membran ist auch eine Beschichtung der Carbon Cloth Oberfläche denkbar. Da das Carbon Cloth nicht hygroskopisch ist, quillt es durch das Auftragen der Sprühtinte nicht auf. Daher bleibt die Oberfläche eben, was den Sprühvorgang erleichtert. Allerdings gelangte aufgrund der lockeren Struktur des Gewebes ein Teil der darauf aufgetragenen Tinte durch die Maschen auf die Unterlage. Für die folgende Probe (070807) wurden zwei 35 mm-Scheiben aus Carbon Cloth ausgestanzt. Um die Belegung des Materials zu zeigen, wurde das Rohmaterial ohne mikroporöse Kohlenstoff-Schicht benutzt. 2 ml der Pt-MWNT-Mischung 260707-1 wurden per Airbrush auf das beheizte Carbon Cloth aufgebracht und getrocknet. Zwischen die besprühten Seiten wurde eine vorbehandelte Nafion[®]-117-Membran gelegt und dann bei 140°C für 90 Sekunden bei einem Druck von 2 Tonnen zwischen zwei planparallelen Platten verpresst (siehe auch Abschnitt 6.2.3). Die entstandenen MEA wurde bei 70°C im Brennstoffzellenmessstand vermessen. Eine weitere Scheibe aus Carbon Cloth wurde ebenso besprüht und diente zur Untersuchung im SEM.

SEM-Aufnahmen

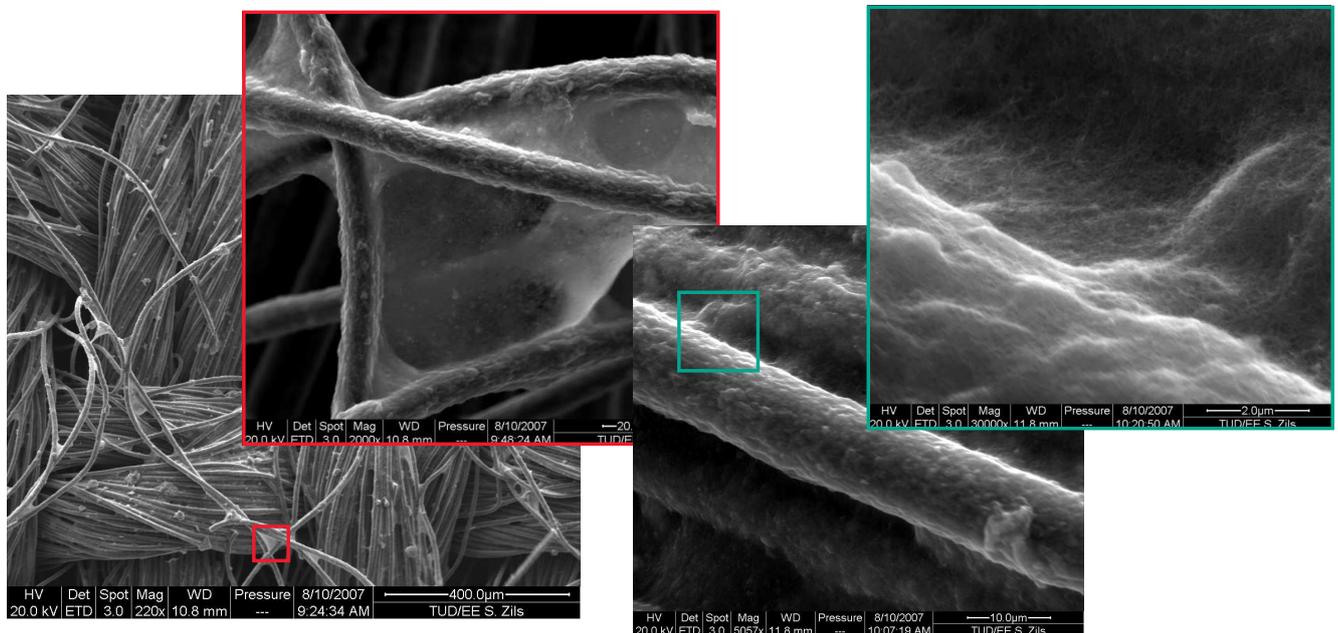


Abbildung 10.3.: SEM-Aufnahme der Oberfläche von Carbon Cloth (Probe 070807)

Die Bilder in Abb. 10.3 zeigen die Oberfläche des mit Pt-MWNT besprühten Carbon-Cloth-Fasergewebes in von links nach rechts zunehmender Vergrößerung. Zwischen den Fasern des Gewebes bildeten sich durch das Aufsprühen der MWNT-Tinte feine spinnwebartige Strukturen,

die eine hohe Flexibilität aufweisen. Die Oberfläche der Fasern ist dicht von einem ungeordneten Film aus MWNTs bedeckt, die aber trotzdem in den umgebenden Raum hineinragen, also nicht, wie anzunehmen, durch den Nafion[®]-Zusatz verklebt sind. Damit kann gezeigt werden, dass durch das vergleichsweise einfache Aufsprühen einer MWNT-Lösung die Oberfläche eines groben Kohlenstoff-Faser-Gewebes deutlich erhöht werden kann.

Leistungsfähigkeit in der Brennstoffzelle

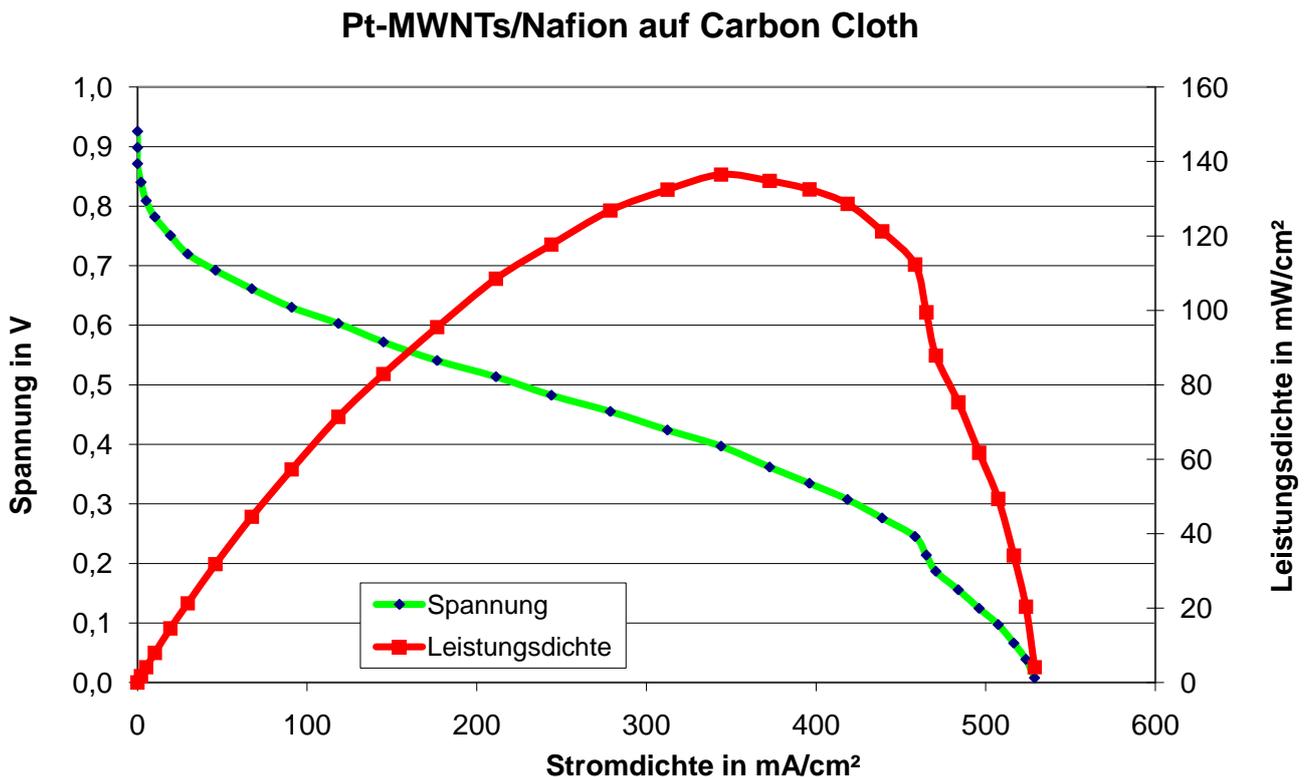


Abbildung 10.4.: Leistungsfähigkeit von Probe 070807 (H₂/O₂-Betrieb)

Nach dem Aufpressen der beiden mit Pt-MWNTs beschichteten Carbon Cloth-Scheiben auf Nafion[®]-117 wurde die MEA in das Brennstoffzellengehäuse eingesetzt und im Teststand geprüft. Die Zelle wurde auf 70°C beheizt, die Befeuchtertemperatur der beiden H₂ und O₂-Befeuchter betrug 80°C. Nach der Stabilisierung der Zelle konnte die in Abb. 10.4 gezeigte Kurve aufgenommen werden. Die Spitzenleistungsdichte ist zwar im Vergleich zu anderen Zellen mit 137 mW cm⁻² recht gering, allerdings muss man bei dieser Probe bedenken, dass das grobe Carbon-Cloth aufgrund seiner Geometrie keinen guten Kontakt zur Membran herstellen kann und damit die nutzbare Fläche stark verringert wird. Durch das Auftragsverfahren sind auch Kohlenstoff-Fasern besprüht worden, die beim Auflegen keinen direkten Kontakt zur Membran haben. Daher ist nicht klar, welche Menge des aufgesprühten Materials tatsächlich einen Beitrag zur Brennstoffzellenreaktion geliefert hat.

10.2.2 Pt-MWNTs auf Nafion 117

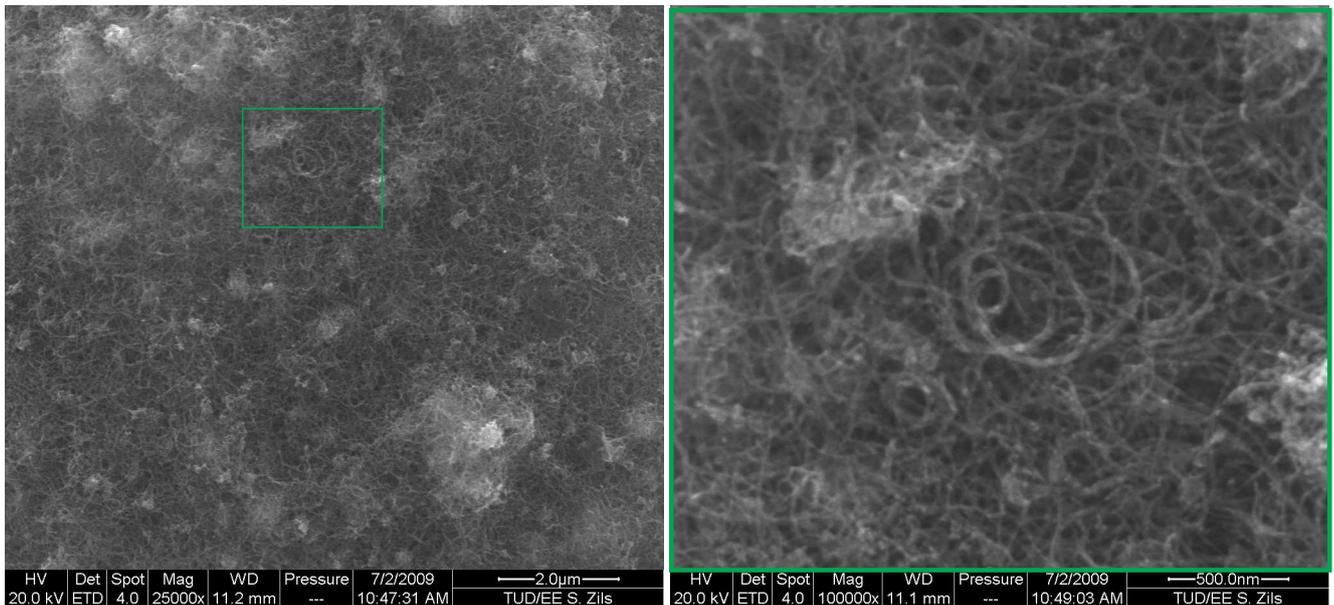


Abbildung 10.5.: SEM-Aufnahme der Oberfläche von MEA 050808-2

Anstelle von Carbon Cloth wurde nun eine Nafion[®]-117-Membran mit der Tinte besprüht. Abbildung 10.5 zeigt die Oberfläche einer durch das Airbrush-Verfahren hergestellten Elektroden-schicht nach dem Abdampfen des Lösungsmittels. Hierzu wurden 3 ml MWNT-Tinte mit ca. 10 % Nafion[®]-Lösung einseitig auf eine Nafion[®]-117-Membran aufgetragen. Es handelt sich hierbei um eine SEM-Aufnahme, bei der die Sekundärelektronen zur Bildgebung verwendet wurden (Details zur Methode siehe auch Abschnitt 4.1.2). Daher sind die entstehenden Kontraste hauptsächlich auf Höhendifferenzen zurückzuführen. Man erkennt deutlich die hohe Porosität der auf der Oberfläche ungeordnet abgelegten CNTs. Bei stärkerer Vergrößerung (rechts) sind auch einzelne Nanoröhren und eine Beschichtung auf deren Oberfläche sichtbar. Zur Untersuchung der Schichtdicke wird mit einer frischen Rasierklinge ein dünner Streifen aus der MEA herausgetrennt und um 90° gedreht auf einen Probenträger geklebt, der zuvor mit leitfähigem Klebeband belegt wurde. Durch die gute Leitfähigkeit der verwendeten Materialien ist es nicht notwendig, eine leitfähige Schicht aufzusputtern. Abbildung 10.6 zeigt einen Querschnitt durch dieselbe Probe. Hierzu wurden von derselben Stelle Bilder mit unterschiedlichen Detektoren aufgenommen. Die linke Seite zeigt eine BSE-Aufnahme, die rechte eine SE-Aufnahme. Hier sieht man, dass sich die beiden Detektoren gut ergänzen: Das BSE-Bild zeigt eine deutliche Grenzfläche zwischen Elektrode und Nafion[®], wobei die Kontraste zwischen der Elektrodenschnittfläche und der Oberfläche der Membran eher undeutlich werden. Aufgrund der unterschiedlichen Flächenneigung erhält diese Fläche aber auf dem SE-Bild unterschiedliche Helligkeitswerte, wodurch die Bestimmung der Schichtdicke der Elektrode (Abstand der zwei gelben Linien) leicht möglich wird. In diesem Fall beträgt sie ca. 23 μm. Die Platinbeladung scheint bei dieser Probe

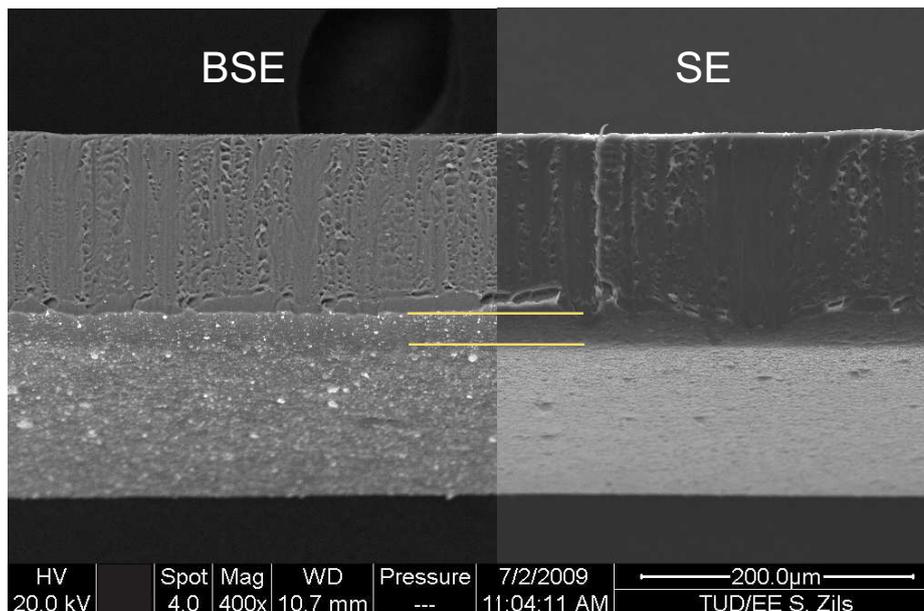


Abbildung 10.6.: SEM-Aufnahme der Schnittfläche von MEA 050808-2

nicht ganz homogen verteilt zu sein. Dies deuten einzelne helle Punkte im BSE-Bild an, die auf eine höhere Konzentration schwerer Elemente hinweisen.

Leistungsfähigkeit in der Brennstoffzelle

Zur Herstellung einer MEA wurden je 2 ml der Pt-MWNT-Tinte 260707-1 auf beide Seiten einer Nafion[®]-117-Membran gesprüht, die zuvor wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, konditioniert wurde. Nach dem Auflegen der GDL (Carbon Cloth mit mikroporöser Schicht) wurde die MEA in die Brennstoffzelle eingebaut und getestet. Wasserstoff und Sauerstoff wurden über Bubbler bei 80°C befeuchtet und dann in die Zelle geleitet, die auf einer Temperatur von 75°C gehalten wurde. Dabei konnte eine Spitzenleistungsdichte von 459 mW cm^{-2} erreicht und das Ziel des EU-Projekts CANAPE von 300 mW cm^{-2} übertroffen werden (siehe Abbildung 10.7). Erkennbar ist in der UI-Kurve ebenfalls, dass der typische starke Abfall der Kurve in der Nähe des Maximalstroms nicht deutlich sichtbar ist. Dies könnte auf einen hohen Ohm'schen Widerstand der Zelle hinweisen, der ggf. mit besserer Befeuchtung verringert werden kann. Langzeitmessungen mit definierten Zyklen konnten zum Zeitpunkt der Messung noch nicht durchgeführt werden, da die entsprechende Software erst entwickelt werden musste.

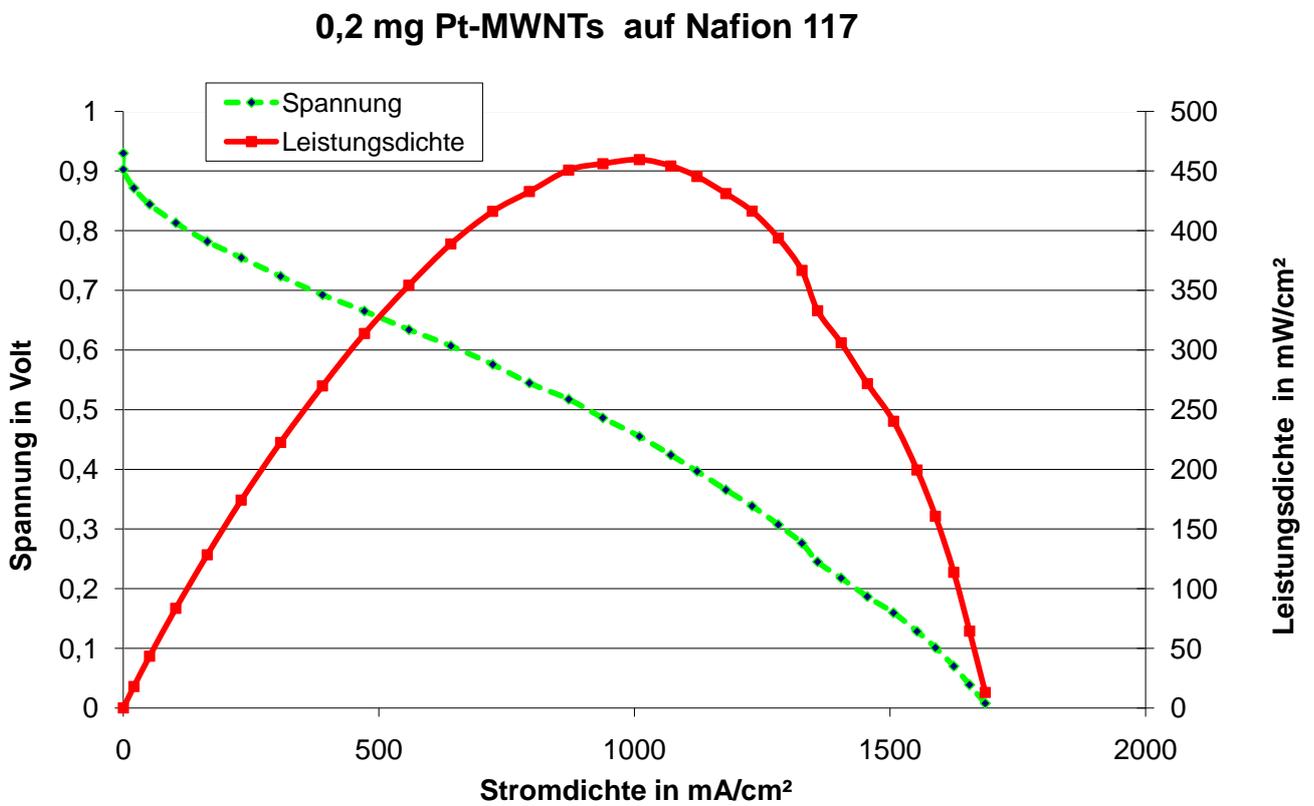


Abbildung 10.7.: Leistungsfähigkeit von Probe 300707-2 (H₂/O₂-Betrieb)

10.2.3 PTFE-Zusatz

Durch den Zusatz von PTFE wurde versucht, die hydrophoben Eigenschaften der Elektrode zu verbessern und somit überschüssiges Wasser schneller aus der Zelle zu drängen. Hierzu wurde zunächst versucht, den Grad der Hydrophobizität über das Sessile-Drop-Verfahren zu messen. Dabei wird ein Wassertropfen auf eine dünne Schicht aus dem zu untersuchenden Material abgesetzt und anschließend anhand von Lichtbildaufnahmen der Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Material bestimmt.

In weiteren Experimenten wurde der Gehalt von PTFE-Teilchen in der Elektrode variiert und die Leistungsfähigkeit der daraus hergestellten MEA verglichen.

Sessile-Drop-Experiment

3 g Elicarb[®] SWNTs (entspricht ca. 100 mg trockenen SWNTs) wurden mit 100 ml HNO₃ versetzt und 30 min mit Ultraschall behandelt. Nach dem Verdünnen der Säure und dem Abfiltrieren wurden die SWNTs mit 0,5 ml 5 %iger Nafion[®]-Lösung und 50 ml Wasser zu einer sprühfähigen Tinte verarbeitet. Die wasserbasierte 60 %ige PTFE Dispersion (Sigma-Aldrich No. 665800) wurde auf 0,1 % verdünnt. Durch Zumischen von unterschiedlichen Mengen der verdünnten Dispersion und Isopropanol wurde der PTFE-Gehalt zwischen 0,5 wt% und 50 wt% variiert und jeweils eine dünne Schicht der mittels Ultraschall vermischten Tinte per Airbrush auf geheizte Glas-Probenträger gesprüht. Nach dem Trocknen wurde mit einer Pipette ein Wassertropfen auf die Schicht abgesetzt und von der Seite mit einer Kamera aufgenommen (siehe Abbildung 10.8). Der Kontaktwinkel zwischen den aufgesetzten Wassertropfen und der Oberfläche änder-



Abbildung 10.8.: Kontaktwinkel in Abhängigkeit des PTFE-Gehalts

te sich nicht gravierend. Selbst die geringste Konzentration an PTFE führte zu einem großen Kontaktwinkel des Wassertropfens. Daher ist diese Methode in der hier ausgeführten einfachen Form offensichtlich nicht geeignet, um auf den Zusammenhang zwischen PTFE-Gehalt und der Hydrophobizität der Elektrodenschicht zu schließen.

Auswirkungen von PTFE auf die Leistung der Brennstoffzelle

Der Zusatz von PTFE hat alleine den Zweck, die Hydrophobizität der Elektrodenschicht zu erhöhen. Hier gilt es, eine optimale Konzentration der Suspension zu finden, da ansonsten die Leitfähigkeit der Elektrode durch den Zusatz des nichtleitenden Kunststoffes unerwünschterweise sinkt. Hierzu hat Hr. Tilman Tack in seiner Studienarbeit Untersuchungen durchgeführt [Tac08].

Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde eine größere Menge Pt/MWNT-Katalysator-Tinte hergestellt, aufgeteilt und mit verschiedenen Mengen verdünnter PTFE-Dispersion (s.o.) beaufschlagt. Anschließend wurden die so hergestellten MEAs im Brennstoffzellenmessstand unter möglichst identischen Bedingungen getestet. Bei einer Variation des PTFE-Gehalts zwischen 0,3 und 16,7 Gewichtsprozent konnten keine Korrelationen zwischen der Brennstoffzellenleistung und dem PTFE-Gehalt festgestellt werden. Offensichtlich haben andere Prozesse einen größeren Einfluss auf die Leistung der Zelle, so dass Optimierungen an anderer Stelle vorgenommen werden müssen.

10.2.4 Reduktion der Elektrodendicke

Um eine Reduktion des Platingehalts der Elektrode zu erzielen, sind zwei Wege denkbar:

- Verringerung des Verhältnisses von Platin zu Kohlenstoff im Elektrodenmaterial
- Reduktion der Schichtdicke der Elektrode bei gleicher Platin-Beladung

Nimmt man an, dass die Widerstände gegen den Transport von Gas, Protonen und Elektroden linear mit der Materialdicke ansteigen, erscheint die Reduktion der Elektrodendicke bei gleicher Platinbeladung des Kohlenstoffsubstrats der bessere Weg zu sein. Zudem erfordert dieser Weg keine Veränderung bei der Katalysatorsynthese, sondern nur eine Reduktion der pro Membranseite aufgetragenen Tintenmenge. Weil für die Herstellung der Elektrode ohnehin ein mehrfacher Auftrag der Tinte auf die Membran erforderlich ist, ergeben sich aus einer Verringerung der Tintenmenge keine prinzipiellen Nachteile. Eine Verringerung der Tintenmenge von 3 ml auf 0,5 ml pro Membranseite führt bei einer Membranfläche von $9,6 \text{ cm}^2$ zu einer berechneten Menge von $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ metallischem Platin in der Katalysatorschicht.

Leistungsfähigkeit

Membran 120208-1 wurde pro Seite mit je 0,5 ml Pt-MWNT-Tinte besprüht. Zusätzlich enthielt die Tinte noch etwas PTFE-Suspension ($0,02 \text{ mg cm}^{-2}$). Die Flächenbeladung betrug somit (berechnet) je $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ an Platin und MWNTs. Trotz dieser vergleichsweise sehr niedrigen Beladung konnte eine Leistungsdichte von 270 mW cm^{-2} und eine Stromdichte von 984 mA cm^{-2} erreicht werden (Abb. 10.9). Damit werden pro mg Platin max. 9,8 A bzw. 2,7 W erzeugt. Die Zelle wurde hierbei mit dem in Abschnitt 7.2.1 beschriebenen Standardzyklus mehrere Tage betrieben. Die Zelltemperatur wurde auf 65°C gehalten, die Befeuchter auf 90°C . Gemäß Messprogramm wurde bei jedem Zyklus die Spannung ausgehend von der Leerlaufspannung in 30 Schritten bis auf 0 V gesetzt und der Strom aufgezeichnet (rote Kurve). Anschließend wurde die Spannung wieder in denselben Schritten bis auf die Leerlaufspannung erhöht (blaue Kurve). Auffällig ist bei dieser Messung die geringe Hysterese zwischen den beiden UI-Kurven. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass das bei der Reaktion entstehende Produktwasser recht gut

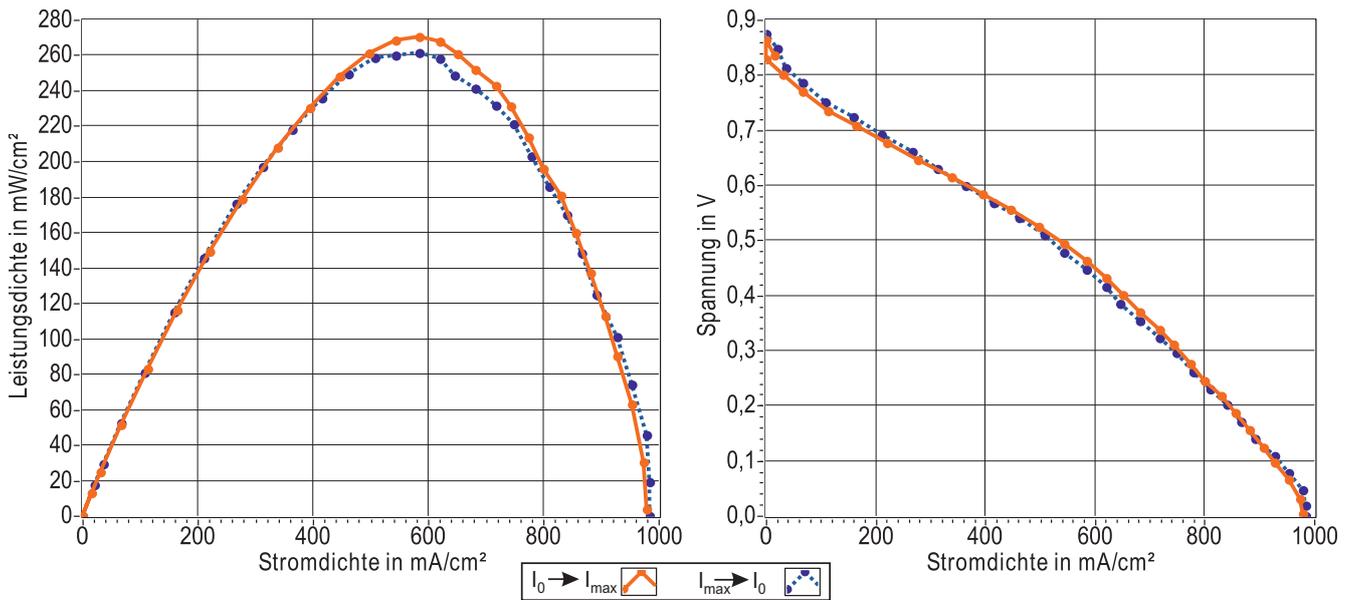


Abbildung 10.9.: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte von MEA 120208-1

abgeführt werden kann und es bei hohen Strömen zunächst nicht zum Fluten der Gas-Poren kommt.

Zeichnet man allerdings die Spitzenleistungsdichte über mehrere Tage auf, so beobachtet man, dass diese während des kontinuierlichen Betriebs permanent absinkt (Abb. 10.10). Dies kann aber nicht auf eine irreversible Degradation des Katalysators zurückgeführt werden, da schon eine kurze Pause ohne Beheizung, Last und Gaszufuhr zu einer Erholung führt. In der Abbildung wird dies am 07.03.08 um 0 Uhr deutlich. Man erkennt auch, dass ein Abfall der Spitzenleistungsdichte in diesem Fall mit dem Ansteigen der Hysterese einhergeht. Deren Wert ist hierbei positiv, was bedeutet, dass die von der Leerlaufspannung hin zum Kurzschlussstrom gemessene UI-Kurve höhere Spannungswerte aufweist als die rücklaufende Kurve. Dies deutet auf ein Diffusionsproblem hin - durch den hohen Strom kann der Bedarf an weiterem Brenngas nicht mehr gedeckt werden. Über die Ursachen kann nur spekuliert werden, da eine Messung des Wassergehalts innerhalb der Elektrode mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war. Es erscheint aber plausibel, dass sich das Reaktionswasser langfristig in der Zelle ansammelt und deren Funktion behindert. Die Tatsache, dass bereits ca. 16 % der Katalysatormenge ausreichen, um eine gute Leistungsdichte zu erzeugen, lässt den Schluss zu, dass bei Elektroden mit größerer Dicke ein Teil des aufgebracht Katalysators zwangsläufig inaktiv bzw. weniger aktiv sein muss. Um zu höheren Leistungsdichten zu gelangen, muss daher die Frage geklärt werden, welche Gründe für die geringere Aktivität verantwortlich zeichnen. Hierzu könnte eine Strukturierung der Elektrode hilfreich sein.

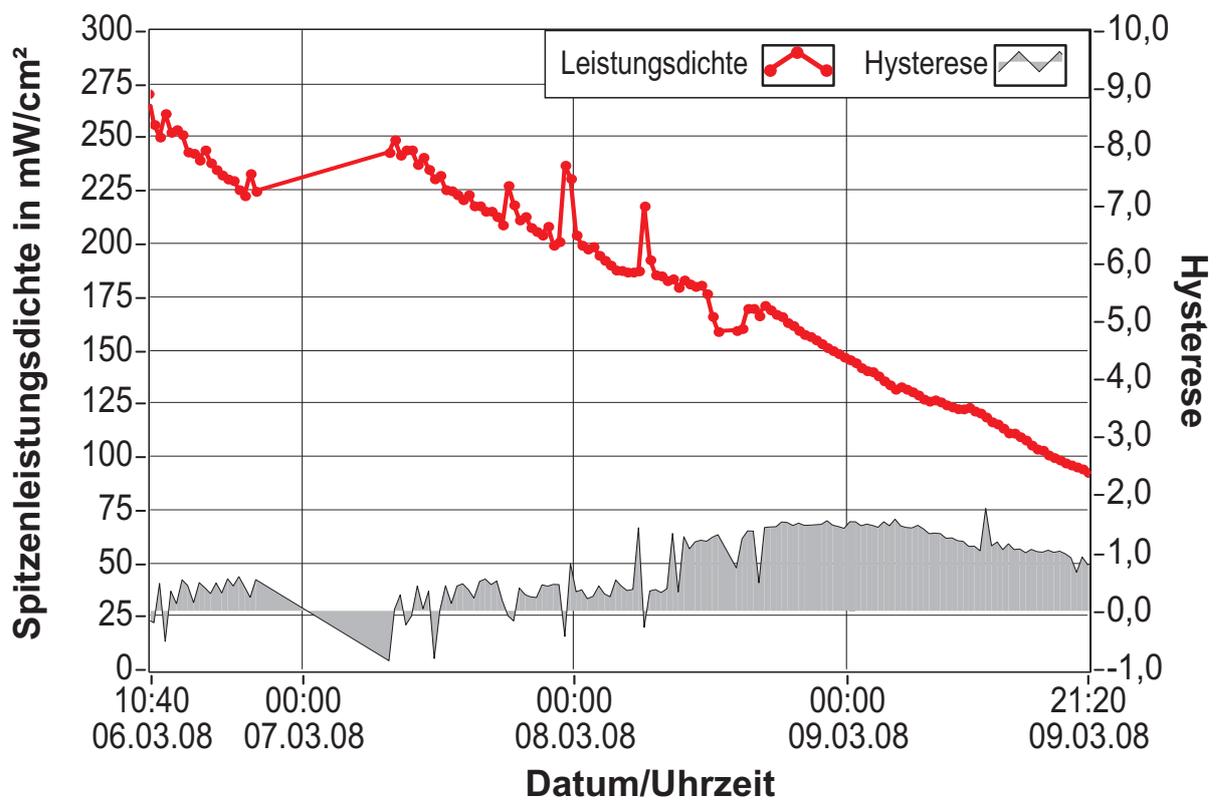


Abbildung 10.10.: Spitzenleistungsdichte und Hysterese Probe 120208-1

10.3 Strukturierung der Elektrode

An eine Brennstoffzellenelektrode werden viele Anforderungen gestellt, die kaum von einem einzigen Material zu erfüllen sind. Daher werden unterschiedliche Stoffe gemischt (z.B. MWNTs, Nafion[®], Platin, PTFE), um die erwünschten Eigenschaften zu erzielen. Wie in Kapitel 2.5.3 beschrieben, kann eine Strukturierung des Elektrodenmaterials in Bereiche mit unterschiedlichen Materialeigenschaften einen positiven Einfluss z.B. auf den Wassertransport haben. Denkbar sind eine vertikale (senkrecht zur Membranfläche) und eine horizontale Strukturierung (Abb. 10.11). Die horizontale Strukturierung ist generell einfacher herzustellen, sofern man über eine

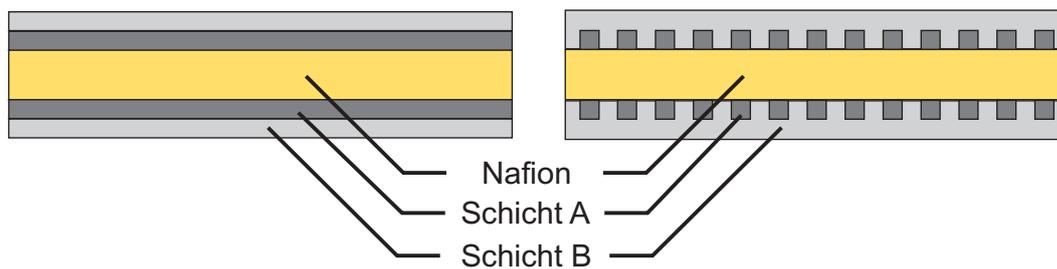


Abbildung 10.11.: Horizontale (links) und vertikale Elektrodenstrukturierung

Methode zur Erzeugung homogener dünner Schichten verfügt und sich die Materialien während des Auftrags nicht mischen. Bei der vertikalen Strukturierung muss mit einer Maske gearbeitet werden, da der Materialauftrag senkrecht zur Membranfläche erfolgt. Die horizontale Strukturierung wurde mittels zweier Methoden getestet:

- Abfiltrieren (Mehrlagenfiltration)
- Aufsprühen unterschiedlicher Schichten

Zweilagendifiltration

Zur Herstellung einer horizontal strukturierten Elektrode mit unterschiedlichen Wasserbindungseigenschaften wurde eine Dispersion aus Pt/SWNTs zunächst in zwei gleiche Teile aufgeteilt. Ein Teil wurde mit PTFE-Lösung gemischt und über einen Polycarbonatfilter wie in 6.2.2 beschrieben abfiltriert. Nach dem Antrocknen der Schicht wurde die Rest-Dispersion eingefüllt und ebenfalls abfiltriert. Ein anschließendes Spülen mit einem Isopropanol-Wasser-Gemisch entfernt ggf. anhaftende Reste von Ethylenglycol. Nach dem vorsichtigen Trocknen und Ablösen des Buckypapers vom Polycarbonat-Träger ist ein Unterschied hinsichtlich des Kontaktwinkels eines aufgetragenen Wassertropfens zwischen den beiden Schichten feststellbar (Abb. 10.12). Aufgrund der besseren Resultate bei der Airbrush-Sprühtechnik wurde jedoch dieses Verfahren nicht weiter entwickelt.

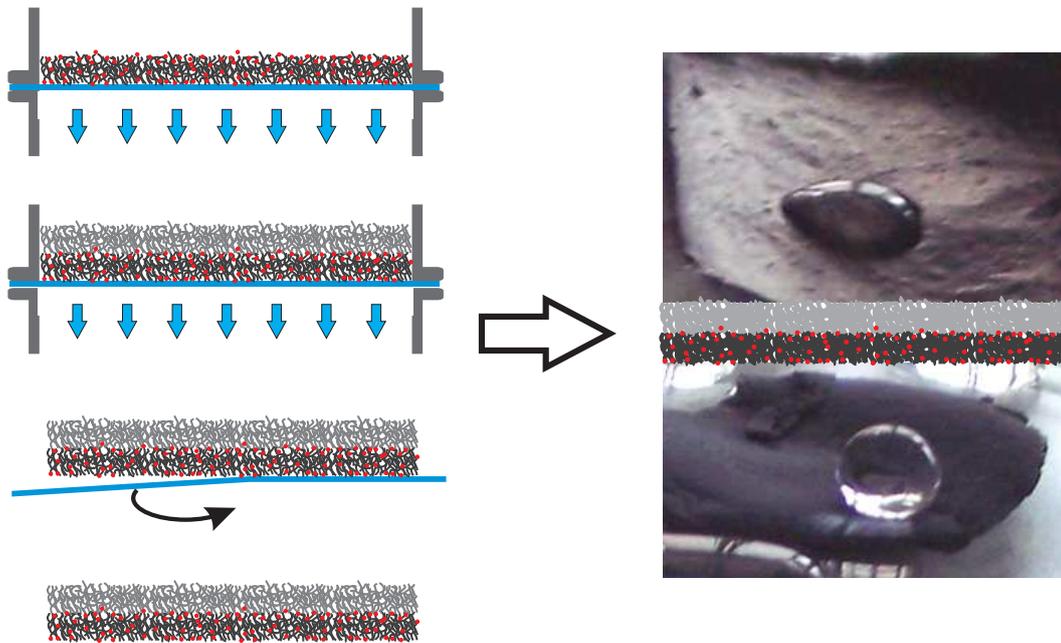


Abbildung 10.12.: Erzeugung einer Zwei-Lagen-Elektrode mittels Filtration

Aufsprühen unterschiedlicher Schichten

Auch mit Hilfe des Airbrush-Verfahrens kann eine horizontale Strukturierung der Elektrode erreicht werden. Hierbei ist hilfreich, dass nur geringe Mengen an Elektrodenmaterial in einer vergleichsweise großen Menge an Flüssigkeit dispergiert sind. Zum Erzeugen einer guten Elektrodenschicht aus MWNTs ist es zudem notwendig, die Flüssigkeitsmenge im Vergleich zum Gasstrom der Airbrush-Pistole gering zu wählen, damit die auf der Membran auftreffenden Tröpfchen sofort austrocknen können. Daher sind selbst für die Erzeugung der dünnen Elektrode mit $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ an Pt/MWNTs mehrere Durchgänge nötig. Bei geeigneter Wahl des Sprühwegs ergibt sich daraus eine Schicht gleichmäßiger Dicke. Da die MWNTs beim Trocknen einen dichten Filz bilden, ist auch nicht zu erwarten, dass sich beim Auftragen einer zweiten Schicht eine Vermischung der Materialien einstellt. Um die Frage zu klären, welchen Einfluss die Position einer dünnen Katalysatorschicht hat, wurden folgende MEAs hergestellt und getestet:

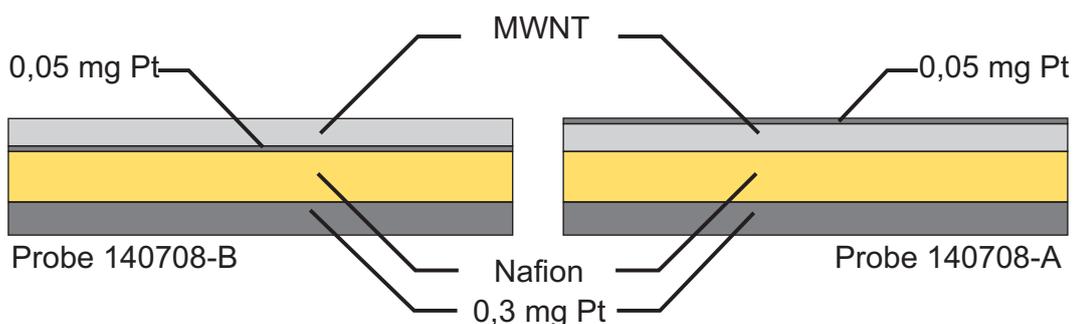


Abbildung 10.13.: MEA mit MWNT-Zwischenschicht (rechts) bzw. MWNT-Deckschicht (links)

Die Kathodenseite der MEAs besteht in beiden Fällen aus einer Schicht aus jeweils $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Platin und MWNTs. Der Nafion[®]-Gehalt beschränkt sich hierbei auf die zur Herstellung der Emulsion notwendige Menge, wie in Abschnitt 5.4 beschrieben. Auf der Anodenseite von Probe 140708-B (im Folgenden „B“ genannt, Abb. 10.13 links) wurde zunächst 1/6 der auf der Kathodenseite verwendeten Pt-MWNT-Tinte aufgetragen. Dies entspricht der Materialstärke, die auch in Experiment „Reduktion der Elektrodendicke“ (Abschnitt 10.2.4) verwendet wurde. Nach dem Trocknen wurden die restlichen 5/6 der Elektrode aus gereinigten MWNTs mit vergleichbarer Nafion[®]-Menge aufgesprüht. Bei Probe 140708-A („A“) wurde die Reihenfolge der aufgesprühten Schichten der Anodenseite vertauscht, so dass die platinhaltige Schicht nun weit von der Membran entfernt ist. Beide Membranen wurden zunächst wie beschrieben getestet, d.h. die hier als Kathode angegebene Seite wurde auf der Sauerstoffseite verwendet. Nach einer intensiven Stickstoff-Spülung wurden die Zellen gedreht (ohne die MEA auszubauen). Somit war auch die Aufnahme von UI-Kurven von der Zwei-Elektroden-Anordnung auf der Sauerstoffseite möglich, ohne dass die MEA beim Ausbau mechanisch verändert werden musste. Die Testbedingungen (Temperatur, Druck, Messprogramm) waren mit denen des Dünnschicht-Elektroden-Experiments vergleichbar (vgl. Abschnitt 10.2.4). Nach dem Test im Brennstoffzellenmesstand wurden Querschnitte angefertigt und mittels SEM untersucht.

Vergleich der Querschnittsbilder

Abbildung 10.14 zeigt eine SEM-Aufnahme (BSE-Detektor) des Querschnitts von Probe B. Im unteren Teil des Bildes ist die Nafion[®]-Membran mit den senkrechten Riefen zu sehen, die durch den Schneidprozess entstanden sind. Auf der linken Seite befindet sich die Zwei-Lagen-Elektrode, auf der die Fasern der Gasdiffusionslage liegen. Hier hat sich direkt an der Schnittkante die mikroporöse Schicht der GDL von der Elektrode gelöst, wohingegen auf der gegenüberliegenden Seite dieser Effekt nicht so deutlich zu sehen ist. Aufgrund des verwendeten BSE-Detektors erscheinen Bereiche mit hohem Platingehalt heller. Besonders ein Teil der Zwei-Lagen-Elektrode fällt durch einen hohen Kontrast gegenüber der Umgebung auf. Vergrößert man diesen Bereich, so erkennt man, dass hier die Elektrode nicht an der Membrankante durchgeschnitten wurde, sondern von der Klinge nach unten gezogen und abgerissen wurde. Damit kann man aus dieser Position die normalerweise auf der Membran aufliegende Seite sehen. Vergleicht man nun das BSE-Bild (rechts) mit dem SE-Bild (links), sieht man auf der linken Seite einen schwachen und auf der rechten Seite einen starken Kontrast des abgerissenen Elektrodenstücks. Daraus kann man schließen, dass die der Membran zugewandte Seite der Elektrode einen deutlich höheren Platingehalt besitzt als die GDL-Seite, was den Erfolg der eingesetzten Herstellungsmethode beweist. Interessant ist im SE-Bild auch die hohe Flexibilität und Länge der für die Elektrode verwendeten MWNTs. Aufgrund der besseren Auflösung des SE-Bildes gegenüber dem BSE-Bild sind dort einzelne MWNT-Fäden erkennbar, die beim Ablösen der GDL aus der Elektrode gezogen wurden.

Auch Probe A wurde nach dem Betrieb in der Brennstoffzelle ausgebaut und der Querschnitt der MEA mittels SEM untersucht. Abbildung 10.15 zeigt im unteren Teil eine Übersicht der MEA, wobei hier der BSE-Detektor verwendet wurde. Auch hier befindet sich die Zweilagenelektrode auf der linken Seite und hat sich durch den Schneidevorgang ein wenig von der darunterliegenden Membran abgelöst. Bereits in dieser Vergrößerung ist eine klare Zweiteilung der Schicht erkennbar. Die der GDL am nächsten liegende Schicht hat wie gewünscht einen höheren Platingehalt und zeigt dadurch im BSE-Bild eine höhere Helligkeit. Durch die mechanische Belastung hat sich an der Schnittfläche eine kleine Falte gebildet, die in den beiden Bildern oberhalb der Übersicht vergrößert dargestellt ist. Die unterhalb der Falte entstandene Vertiefung zeigt sich im SE-Bild links dunkler, die Kante der Elektrode dagegen heller, da der SE-Detektor hauptsächlich die Morphologie kontrastiert. Beim direkten Vergleich mit dem BSE-Bild erkennt man jedoch hervorragend die dünne platinhaltige Schicht auf der Oberseite. Eine Vermischung der beiden Schichten ist auch hier nicht zu beobachten.

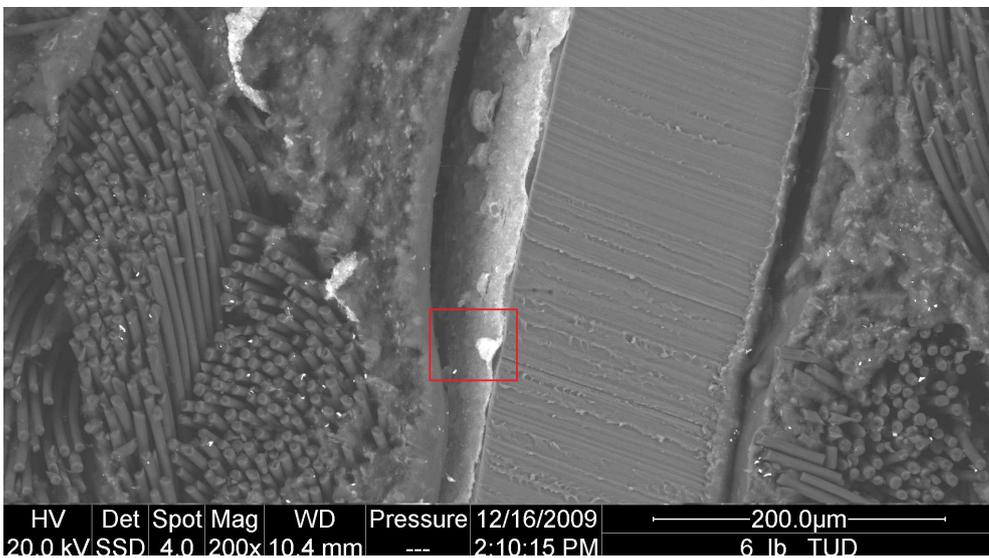
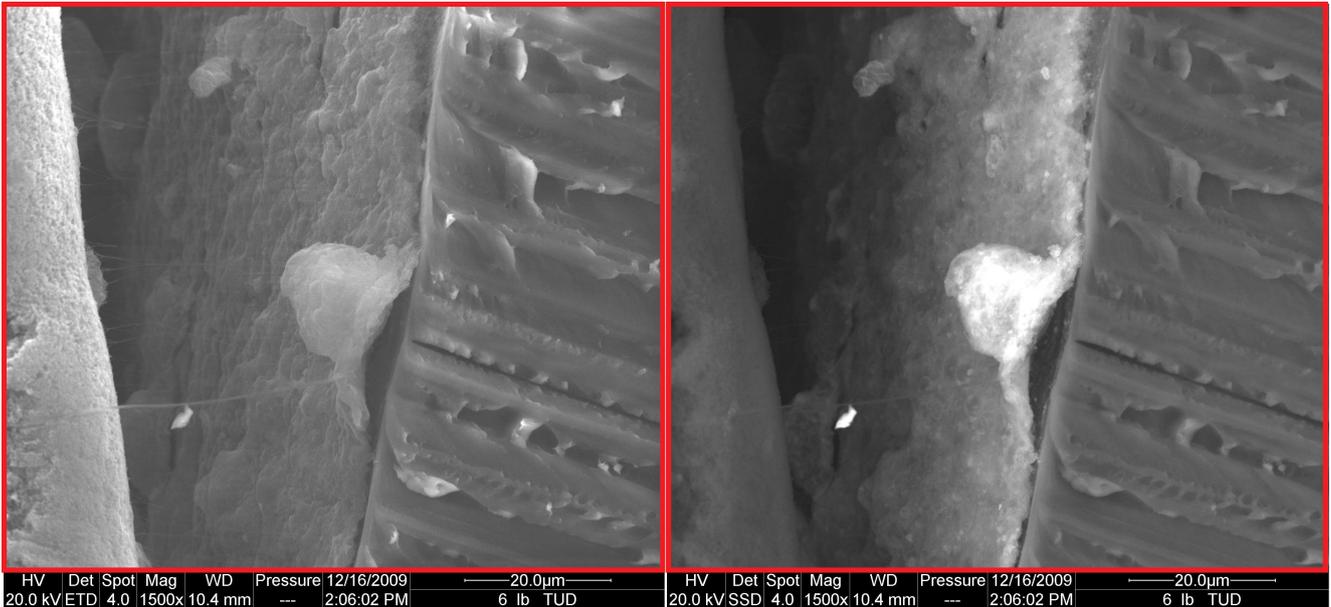


Abbildung 10.14.: Querschnitt von MEA B

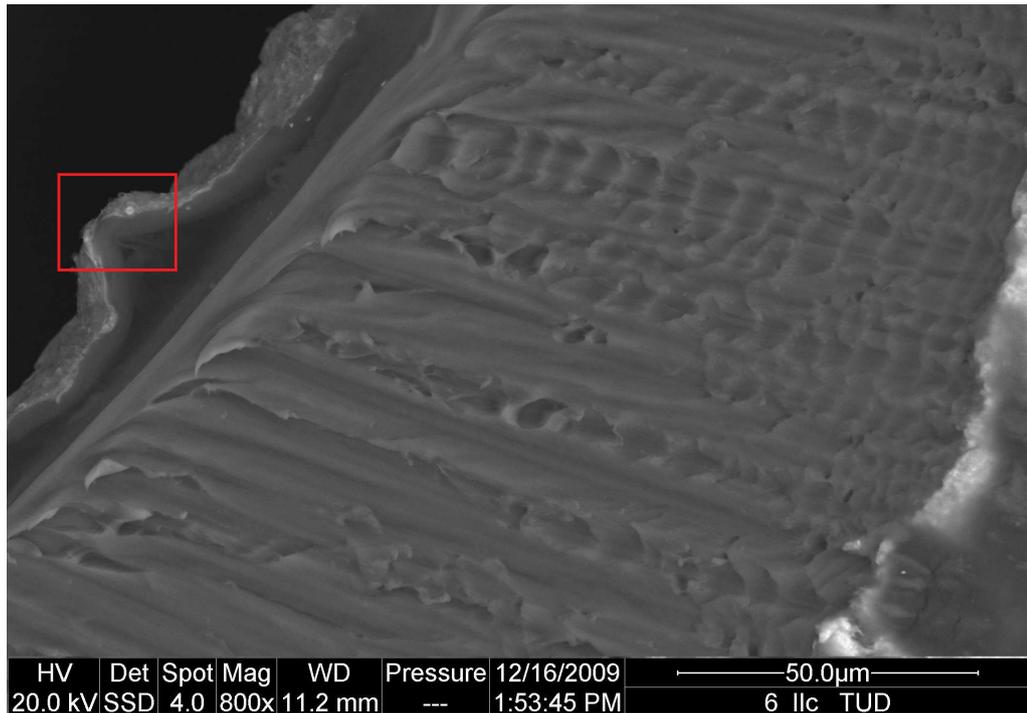
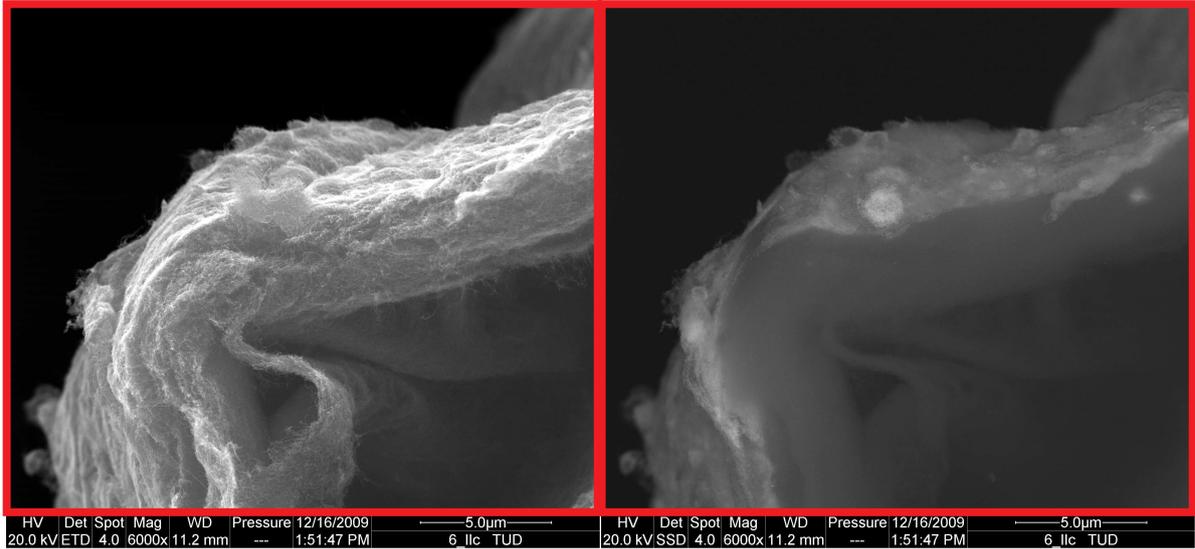


Abbildung 10.15.: Querschnitt von MEA A

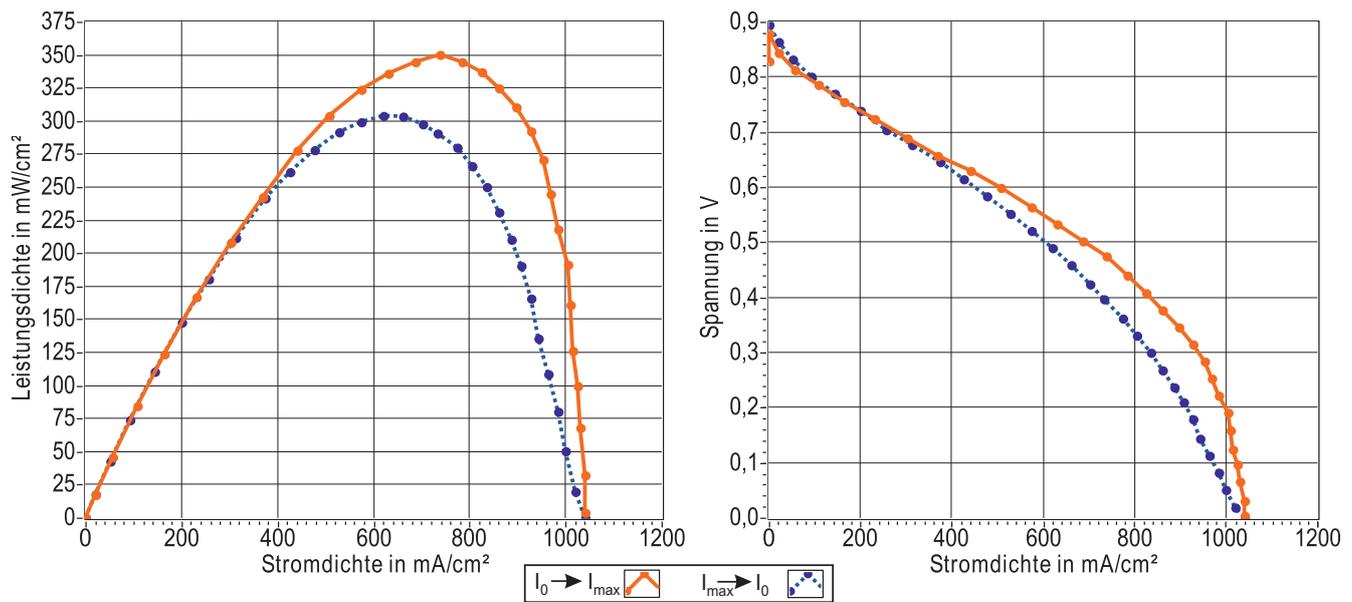


Abbildung 10.16.: Brennstoffzellen-Test von Probe B, Zweilagenelektrode auf H₂-Seite

Vergleich der Leistungsfähigkeit

Abbildung 10.16 zeigt die Leistungskurve der MEA B im Brennstoffzellenmesstand. Die UI-Kurve weist den typischen Verlauf einer PEM-Brennstoffzellenkennlinie auf. Die maximale Leistungsdichte liegt bei 350 mW cm^{-2} für die von der Leerlaufspannung ausgehende Messung und 300 mW cm^{-2} für die rückläufige Messung und zeigt damit eine deutlich sichtbare Hysterese. Zudem weist die stark negative Steigung der Kurve bei hohem Strom auf eine frühzeitig einsetzende Beschränkung der Gasdiffusion hin. Wird die Zelle wie oben beschrieben gedreht, befindet sich die Zweilagenelektrode auf der Sauerstoff-Seite. Man beobachtet im Vergleich zur vorherigen Messung eine leichte Abnahme der Spitzenleistung (Abb. 10.17). Allerdings sinkt auch die Hysterese, und die Leistungskurve zeigt eine eher symmetrische Form. Generell sind beide Leistungsdichten jedoch ähnlich, wenn man sie vor dem Hintergrund der bei PEM-Brennstoffzellen üblichen Abweichungen betrachtet.

Beim Brennstoffzellen-Test der Probe A stellt sich heraus, dass trotz identischen Materialeinsatzes die Leistung um Größenordnungen unter der von Probe B liegt. Lediglich 13 mW cm^{-2} können als Spitzenleistungsdichte erreicht werden, obwohl die Ruhespannung der Zelle im Fall von Wasserstoff auf der Zweilagenelektrode genauso hoch ist wie die der B-Membran (vgl. Abb. 10.18). Die Kurvenform zeigt keine Auffälligkeiten - die Hysterese zwischen hin- und rücklaufender UI-Kurve ist klein. Nach dem Umdrehen der Zelle (Sauerstoff auf der Zweilagenelektrode) verändert sich die Spitzenleistung nur minimal (18 mW cm^{-2} , Abbildung 10.19). Im Bereich des Kurzschlussstroms ist ein Knick zu erkennen, der auf eine zeitliche Instabilität bei niedrigen Potentialen hindeutet.

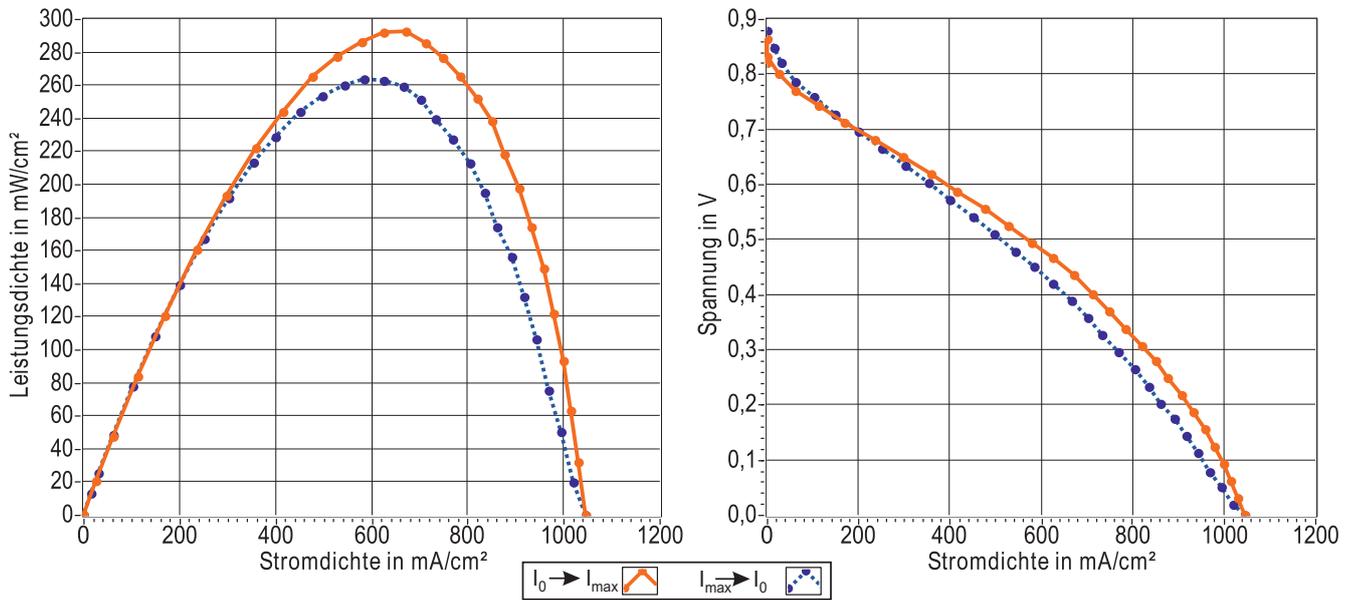


Abbildung 10.17.: Brennstoffzellen-Test von MEA B, Zweilagenelektrode auf O₂-Seite

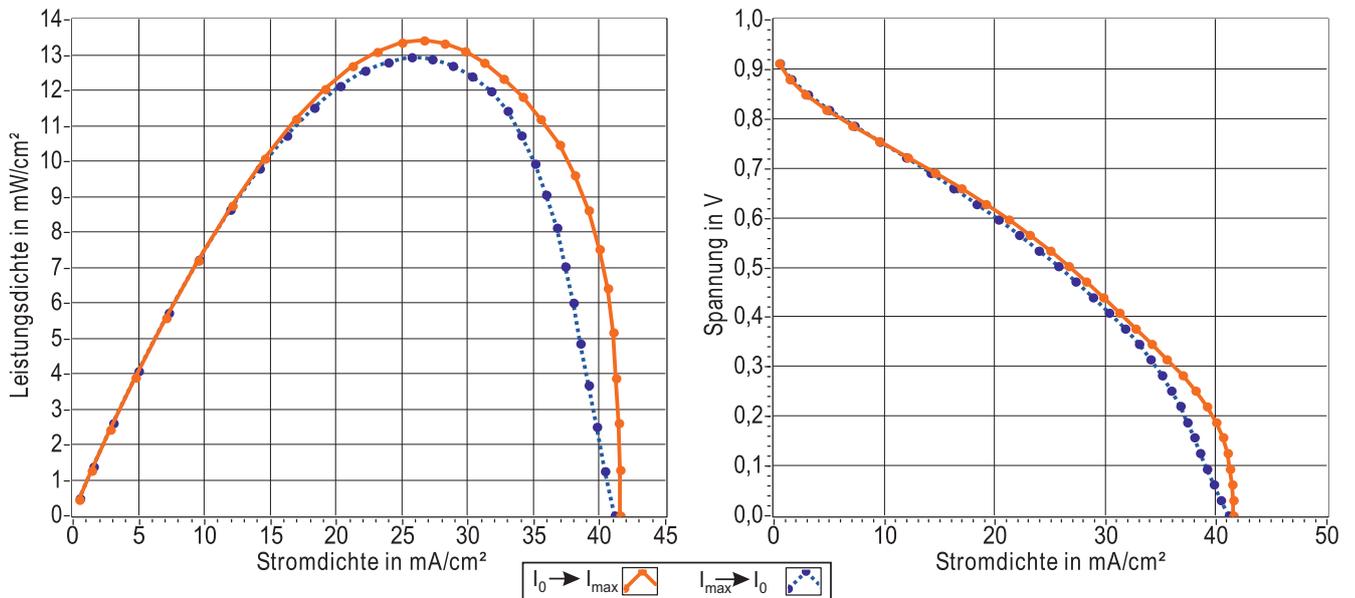


Abbildung 10.18.: Brennstoffzellen-Test von Probe A, Zweilagenelektrode auf H₂-Seite

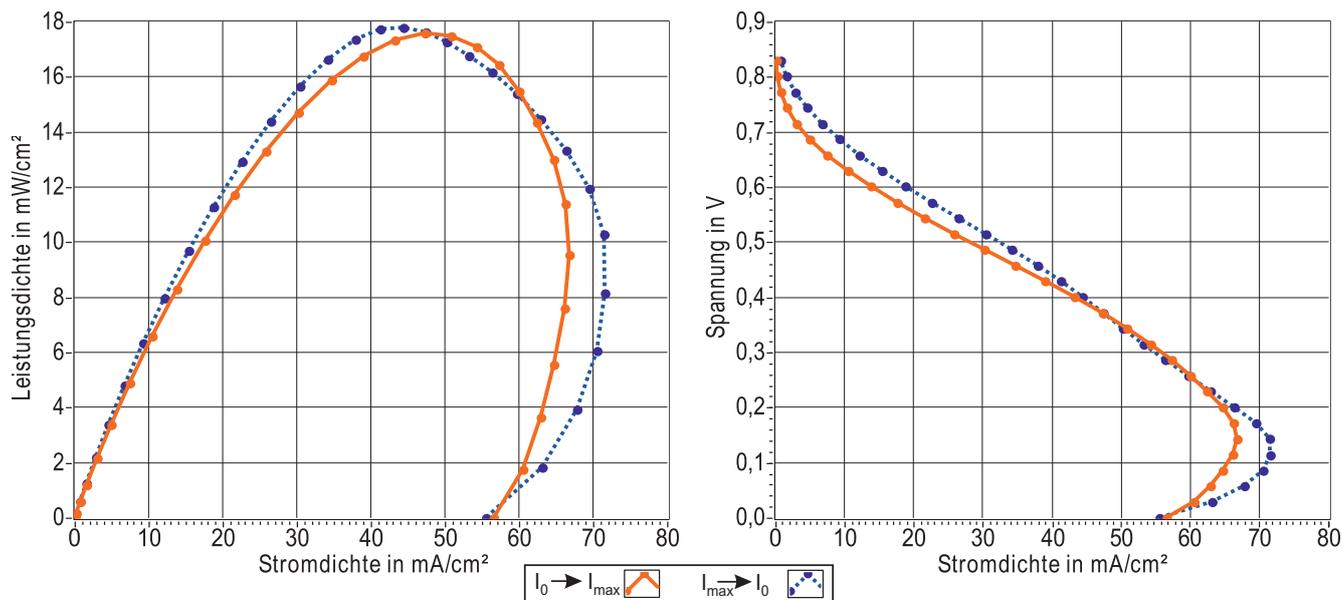


Abbildung 10.19.: Brennstoffzellen-Test von Probe A, Zweilagenelektrode auf O₂-Seite

Vertikal strukturierte Elektroden

Im Gegensatz zu der horizontalen Strukturierung der Elektrode, bei dem lediglich eine andere Tintenmischung auf eine bestehende Schicht aufgesprüht werden musste, ist eine vertikale Strukturierung der Elektrode bei Nutzung des Airbrush-Verfahrens nur mit Hilfe einer Abdeckmaske (siehe Abbildung 10.20) möglich. Diese wurde vor dem Sprühen der Tinte auf die Mem-

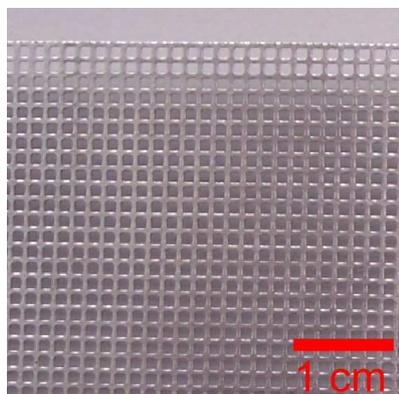


Abbildung 10.20.: Metall-Gittermaske zur Herstellung einer vertikalen Struktur

bran aufgelegt. Anschließend wurde die erste Schicht gesprüht, wodurch sich die Teilchen nur auf den nicht abgedeckten Bereichen auf der Membran ablagern konnten. Die zweite Schicht wird dann ohne Maske gesprüht, wodurch sich eine in Bild 10.11 (rechts) beschriebene Struktur ergeben sollte. Eine Ablagerung von großen Teilen des Elektrodensubstrats auf der Maske ist mit dieser Methode nicht zu vermeiden. Daher ist auch die Bestimmung der auf der MEA befindlichen Platinmenge sehr schwierig. Die Anodenseite der MEA 050808-1 wurde auf diese Weise hergestellt. Dabei wurde zunächst mit Hilfe der Maske eine Schicht aus MWNTs ohne Platin hergestellt, die anschließend von einer Schicht aus Pt-MWNTs überzogen wurde (je 0,3 mg cm⁻²).

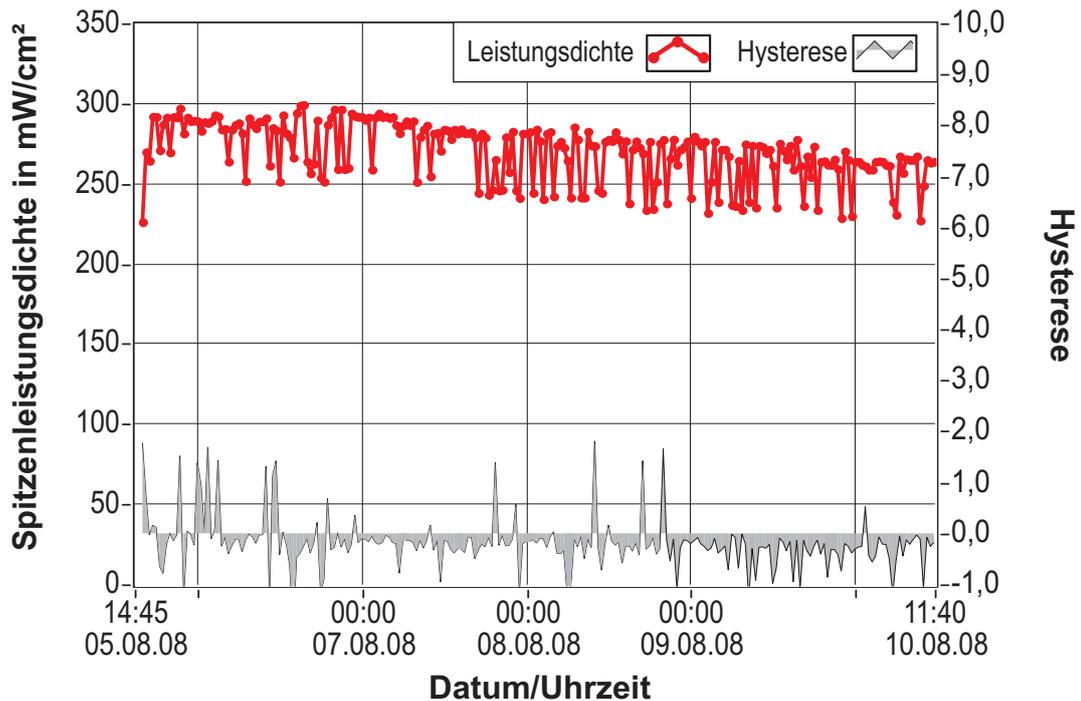


Abbildung 10.21.: Spitzenleistung und Hysterese von MEA 050808-1, Anode vertikal strukturiert

Die Kathodenseite wurde mit je $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Pt-MWNTs versehen. Nach dem Sprühen der ersten Schicht wurde die Maske abgehoben. Die Strukturierung der Membran war optisch klar erkennbar. Abbildung 10.21 zeigt die Leistungsdaten der MEA im Brennstoffzellenmessstand. Die Leistungskurve zeigt über längere Zeit eine geringere Degradation als die MEAs mit den dünnen Elektroden, allerdings fällt eine permanente Schwankung der Spitzenleistung ins Auge. Ebenso ist die Hysterese bei dieser MEA erstmals negativ - die Leistung der Zelle verbesserte sich also durch einen hohen Stromfluss, was einen ersten Hinweis auf ein verbessertes Wassermanagement geben könnte. Hierzu sind allerdings weitere Untersuchungen erforderlich.

Schlussfolgerungen

Zunächst ist festzustellen, dass sich das Airbrush-Verfahren mit MWNT-Tinten auf Wasser-Isopropanol-Basis sehr gut eignet, um auch mehrlagige horizontal strukturierte PEM-Brennstoffzellenelektroden herzustellen. Anhand des Vergleichs der SEM-Querschnittsaufnahmen kann nachgewiesen werden, dass es zu keiner Vermischung der beiden Schichten während des Sprühauftrags kommt. Selbst eine vertikale Strukturierung der MEA ist mit dem Sprühverfahren möglich, sofern man einen Verlust des aufgesprühten Elektrodensubstrats in Kauf nimmt. Das Experiment zeigt deutlich die Probleme bei der Brennstoffzellenforschung auf: Obwohl für beide Zellen derselbe platinierter Katalysator in der gleichen Menge mit dem gleichen Verfahren auf identische Membranen aufgetragen wurde, weist MEA A lediglich 6 % der Leistung von MEA B auf - nur aufgrund der Vertauschung zweier Schichten. Die Vertauschung von Anoden- und Kathodenseite zeigt hingegen nur geringe Effekte. Offensichtlich ist der Leistungsabfall nicht von der am Katalysator stattfindenden Reaktion (Wasserstoffoxidation oder Sauerstoffreduktion) abhängig. Da als Zwischenschicht MWNTs verwendet wurden, ist auch nicht zu erwarten, dass diese eine gravierende Änderung der Diffusion oder der elektrischen Leitfähigkeit aufweisen. Also verbleibt als mögliche Ursache für die mangelnde Leistung bei Einfügen der MWNT-Zwischenschicht noch ein Defizit im Protonentransport. Die in der Zwischenschicht vorhandene Menge an Nafion[®] ist offensichtlich nicht ausreichend, um Protonen in genügender Menge zwischen den Katalysatorpartikeln und der Membran zu transportieren. Dies könnte somit auch die Ursache für den im Dünnschicht-Experiment 10.2.4 beobachteten Effekt sein, dass bereits 1/6 der Pt-MWNT-Substratmenge zur Erzielung einer vergleichbaren Brennstoffzellenleistung ausreichen.

10.3.1 Variation des Nafion-Gehalts der Elektrodenschicht

Dasselbe Experiment mit der MWNT-Zwischenschicht wurde erneut durchgeführt. Dabei wurde jedoch der Nafion[®]-Gehalt der Elektrode durch einen Zusatz von 5 %iger Nafion[®]-Lösung zur MWNT-Tinte um $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ erhöht. Ansonsten wurde versucht, alle übrigen Parameter wie bei Probe 140708-A einzustellen. D.h. auf der Kathodenseite befindet sich eine Mischung aus je $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ Platin und MWNTs, auf der Anodenseite wurde auf die Membran zunächst die Zwischenschicht mit einer Mischung aus je $0,25 \text{ mg cm}^{-2}$ MWNT und Nafion[®] aufgetragen, bevor dann je $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ MWNT/Pt aufgesprüht wurden. Die daraus resultierende MEA 220708 wurde dann im Brennstoffzellenmesstand getestet. Abbildung 10.22 zeigt die Maximalleistung der MEA 220708. Im Gegensatz zu Probe 140708-A war hier eine passable Leistung erreichbar, die auch im Bereich der Zellen ohne Zwischenschicht liegt. Auffällig ist die große Hysterese zwischen hin- und rückläufiger UI-Kurve. Durch einen technischen Fehler beginnt die Kurve nicht bei der Leerlaufspannung, die gemessenen Werte wurden jedoch auf Korrektheit überprüft. Zeichnet man die Spitzenleistung und die Hysterese der MEA über längere Zeit auf

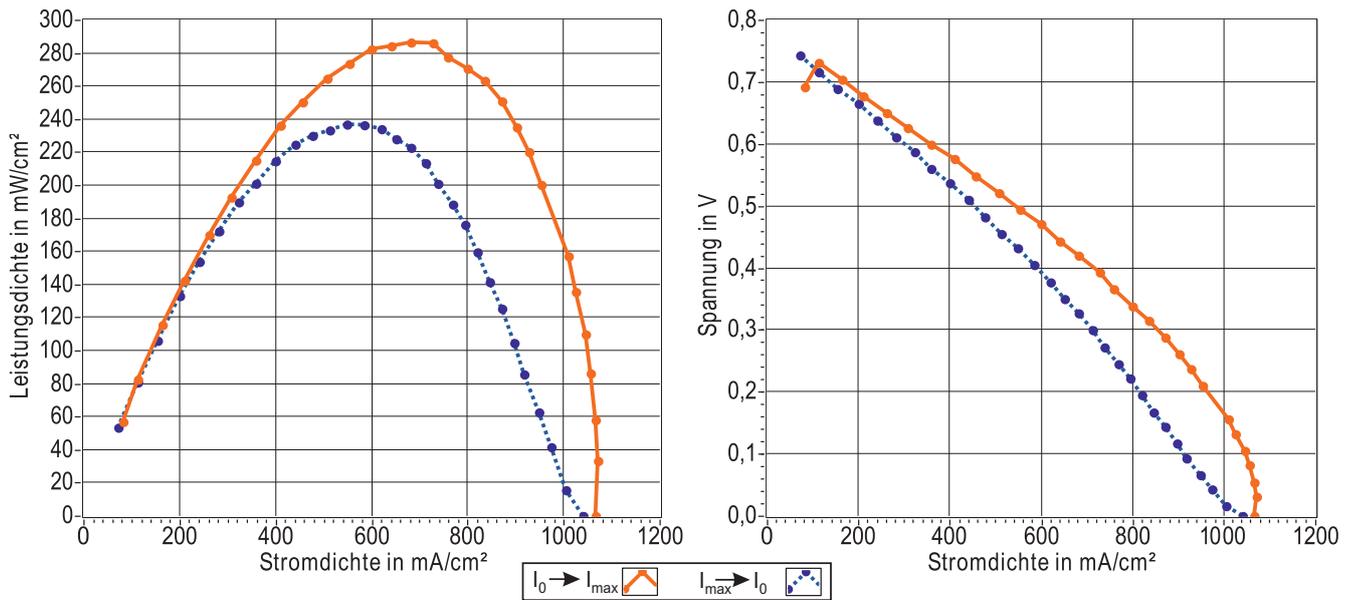


Abbildung 10.22.: Brennstoffzellen-Test von MEA 220708, Zweilagenelektrode auf H₂-Seite

(Abbildung 10.23), so bemerkt man zunächst eine mehrstündige Einfahr-Phase, bis das Maximum der Spitzenleistung erreicht wird. Anschließend fallen die Werte kontinuierlich ab; ein Verhalten, das auch bei allen anderen Zellen beobachtet wurde. Die Hysterese ist recht hoch und bleibt auch über den gesamten Zeitraum relativ konstant. Auch diese Zelle wurde nach dem Spülen mit Stickstoff gedreht, so dass sich die MWNT-Nafion[®]-Zwischenschicht auf der Kathodenseite befand. Hier erreichte die MEA eine Spitzenleistung von 150 mW cm⁻², also genau den Wert, den sie vor dem Drehen erzielte. Eine Ursache für die beobachtete Degradation ist nicht bekannt. Aus diesem Experiment ergibt sich, dass die Menge an Nafion[®], die vor der Katalysatorsynthese zur Emulsionsbildung hinzugegeben wird, nicht ausreichend ist, um eine gute Protonenleitung innerhalb der Elektrode zu ermöglichen. Erst ein weiterer Zusatz von Nafion[®] erlaubt auch die Nutzung von Katalysatorpartikeln, die sich nicht in unmittelbarer Membrannähe befinden. Dies konnte im Rahmen eines weiteren Versuchs ermittelt werden, bei dem eine Nafion[®]-115-Membran mit einer Beladung von je 0,3 mg cm⁻² MWNT/Pt getestet wurde. Sie zeigte eine Spitzenleistung von 548 mW cm⁻² (siehe Abb. 10.24).

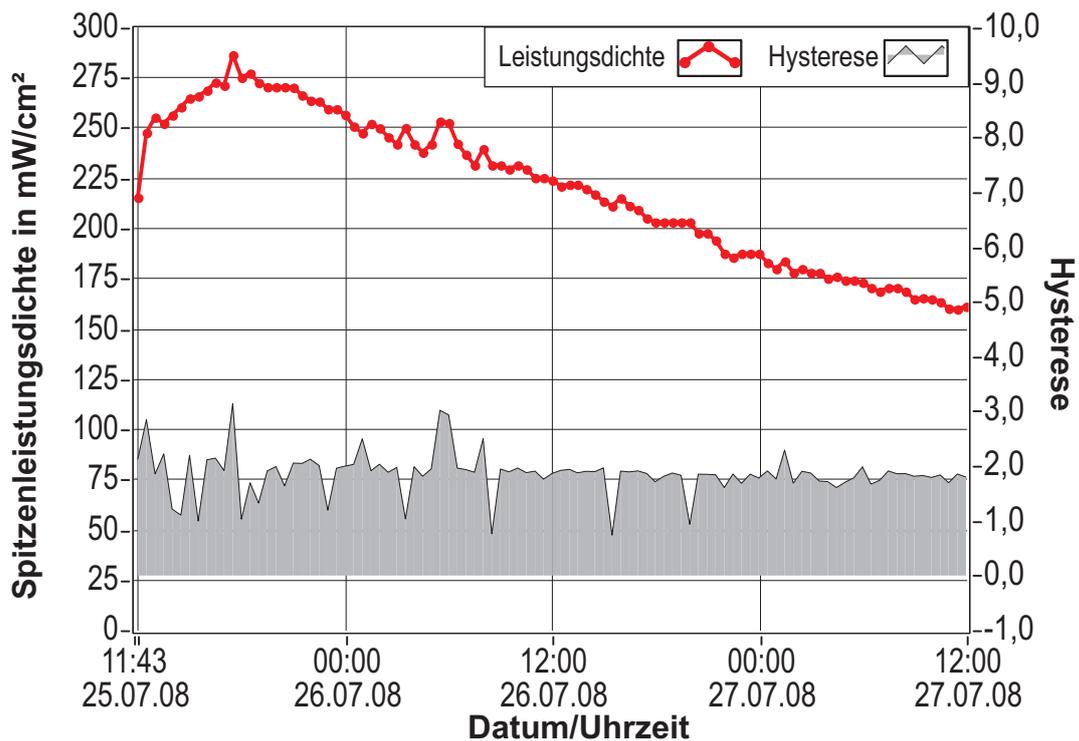


Abbildung 10.23.: Spitzenleistung und Hysterese von MEA 220708, Anoden-Zwischenschicht

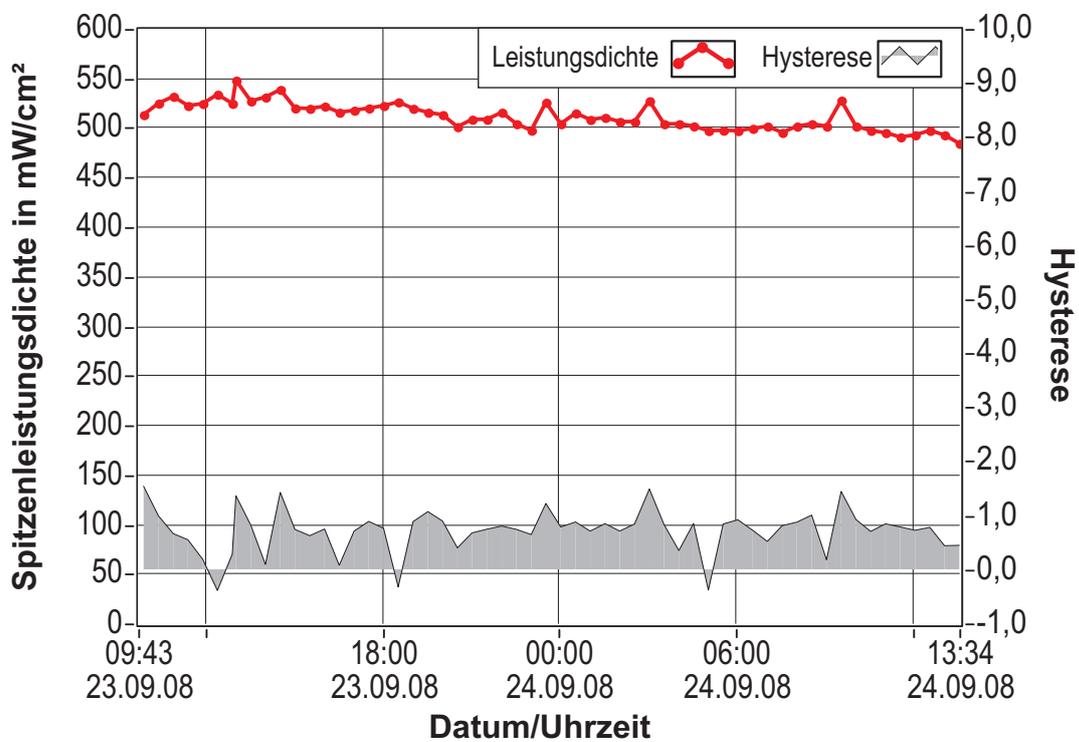


Abbildung 10.24.: Spitzenleistung und Hysterese von MEA 220908-N115

10.4 Verringerung der Membrandicke

Aus den vorangegangenen Experimenten wurde ersichtlich, dass ein optimaler Wasserhaushalt ein bedeutender Faktor für die Leistung einer PEM-Brennstoffzelle ist. Bemerkenswert ist hierbei die Tatsache, dass das rasche Absinken der Leistung während längerer Messzeiten nach längerer Stillstandszeit zum Teil reversibel ist. Auch eine große Hysterese zwischen den aufgezeichneten UI-Kennlinien deutete auf Probleme im Wasserhaushalt hin. Eine geringere Membrandicke als die des bislang verwendeten Nafion[®]-117 könnte hier Aufschluss über die Ursachen geben. Nimmt man weiterhin an, dass es sich bei der Nafion[®]-Membran um einen makroskopisch homogenen Stoff handelt, müsste sich durch die Verringerung der Membrandicke sowohl die Protonen-Leitfähigkeit verbessern als auch der Austausch von Wasser durch die Membran einfacher werden. Als Nachteile sind hier die geringere mechanische Stabilität sowie der erhöhte Übertritt von Wasserstoff auf die Kathodenseite zu erwarten. Daher wurde im Folgenden anstelle einer Nafion[®]-117-Membran das Produkt NRE-212 von DuPont verwendet. Es handelt sich hierbei um eine extrem dünne Nafion[®]-Membran. Deren Dicke wurde gegenüber Nafion[®]-117 von ca. 180 μm auf ca. 25 μm verringert. Die Handhabung einer solchen Membran ist aufgrund ihrer geringen mechanischen Stabilität schwierig. Zum Schutz vor Beschädigungen wird diese Membran in zwei Schutzfolien eingebettet geliefert, die erst unmittelbar vor der Verarbeitung entfernt werden. Nach dem Zerschneiden in passende Stücke wurden die Membranstücke wie üblich durch ein Bad in verdünnter Schwefelsäure konditioniert. Durch das leichte Aufquellen lösten sich dabei die Schutzfolien ab. Nach dem Spülen wurde die Membran wie gewohnt mit der Tintenmischung besprüht. Pro Membranseite von 9,6 cm^2 wurden dabei jeweils 0,3 mg Platin, MWNTs und Nafion[®] aufgebracht. Beim Einbau in die Brennstoffzelle musste besonders darauf geachtet werden, dass die MEA (Probennummer 220908-NRE212) nicht beschädigt wurde.

Die eingebaute MEA zeigte unter Standardbedingungen eine sehr hohe Stromdichte und Leistung. Der Maximalstrom betrug im besten Fall über 2500 mA cm^{-2} , die Spitzenleistung 770 mW cm^{-2} . Pro mg Platin wurden demnach 4,4 A umgesetzt bzw. ca. 1,3 W Leistung erzeugt (Abbildung 10.25). Allerdings sind in der UI-Kurve auch Anzeichen einer zeitlichen Instabilität zu erkennen, die sich in abnormalen Schwankungen der strichlierten rückläufigen UI-Kurve äußert. Auch diese MEA zeigte einen deutlichen Abfall der Leistung während der Laufzeit des Tests (Abbildung 10.26). Nach einem Tag brach die Leistung zusammen. Beim Ausbau der Zelle konnte ein Riss in der MEA festgestellt werden.

Resultate

Das Experiment mit der sehr dünnen Nafion[®]-Membran zeigt, dass die Verringerung der Membranschichtdicke zu einer deutlichen Erhöhung der Leistungsdichte einer Brennstoffzelle führt. Ebenfalls ist aus diesem Experiment erkennbar, dass der verwendete Platin-MWNT-Katalysator

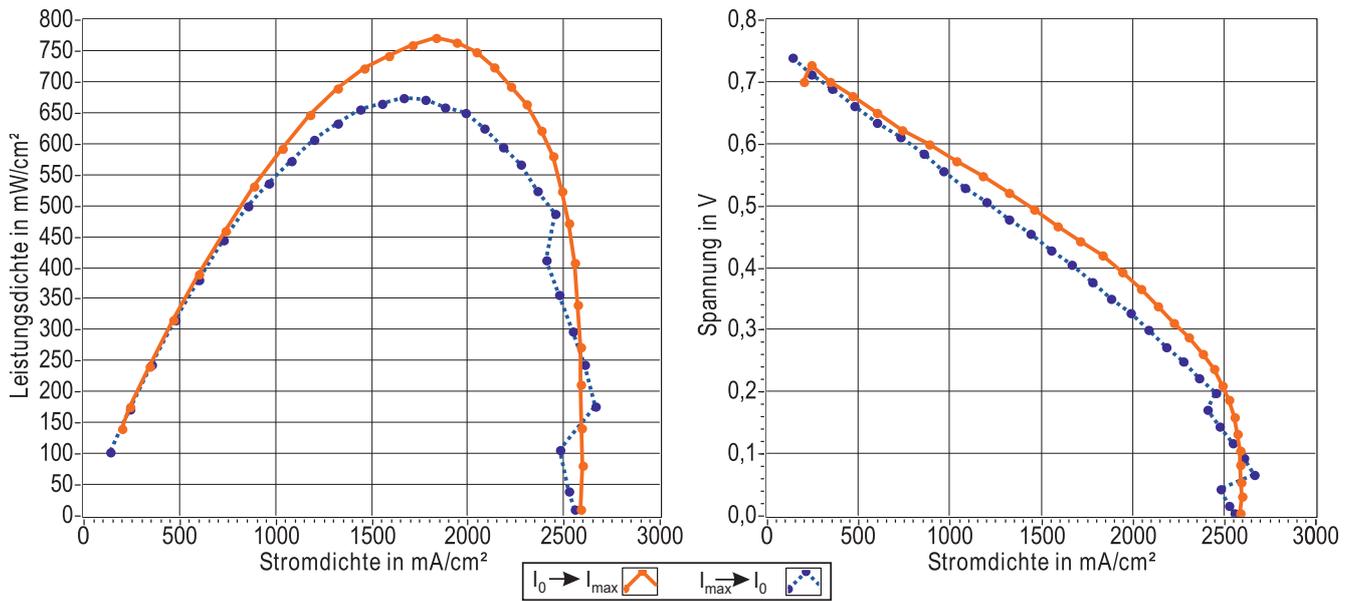


Abbildung 10.25.: Brennstoffzellen-Test von MEA 220908-NRE212

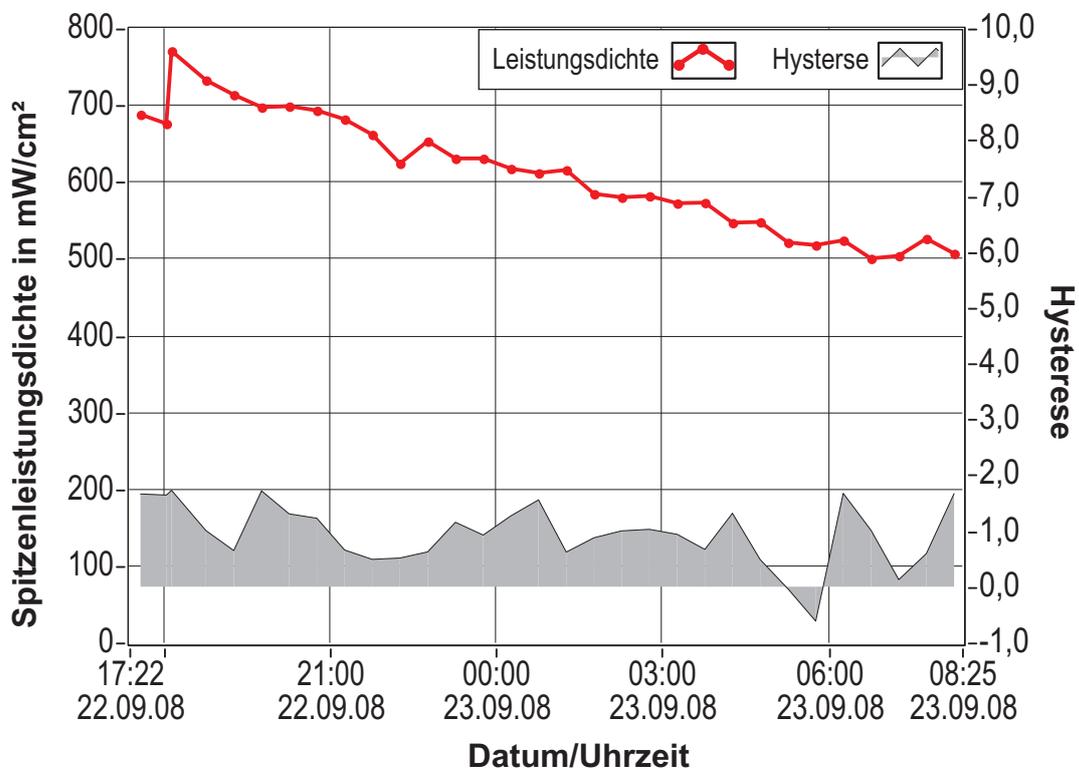


Abbildung 10.26.: Spitzenleistung und Hysterese von MEA 220908-NRE212

eine sehr hohe Aktivität aufweist. Dieses Potential kann jedoch nur dann genutzt werden, wenn auch alle anderen Bedingungen (Porösität, Protonenleitung) in der Elektrode optimiert sind. Die Ursache der in der Langzeitmessung beobachtete kontinuierliche Abnahme der Spitzenleistungsdichte kann nicht genauer ermittelt werden. Hierzu sind weitergehende Untersuchungen der Degradierung erforderlich. Zudem muss man feststellen, dass die geringe Schichtdicke der Membran die Robustheit der Zelle senkt. Es ist schwierig herauszufinden, welche Prozesse zum Versagen der MEA geführt haben, da die mechanische und thermische Beanspruchung während des Betriebs nicht sichtbar ist. So kann der nach dem Ausbau der MEA festgestellte Riss in der Membran auch während des Ausbaus entstanden sein, da durch das Zusammenpressen des Gehäuses ein großer Druck auf die Membran ausgeübt wird und Teile der nicht aktiven Fläche an den Gummidichtungen anhaften. Ebenso ist eine thermische Überlastung der Membran durch den hohen Stromfluss und die geringen thermischen Massen vorstellbar.

10.5 Leistungskennlinien der Methanolbrennstoffzelle

Beim Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle im Direkt-Methanol-Modus wird auf der Anodenseite ein Katalysator benötigt, der eine hohe Toleranz gegenüber einer Vergiftung mit CO aufweist. Zu diesem Zweck wurde ein Pt/Ru-MWNT-Mischkatalysator hergestellt und charakterisiert (siehe Abschnitt 5.4.3). Aus diesem Material (Probe 270508-1) wurde eine Tinte hergestellt und auf die Anodenseite einer Nafion[®]-117-MEA aufgebracht (aktive Fläche: 9,6 cm²). Die Beladung wurde auf jeweils 1 mg Platin und Ruthenium pro cm² eingestellt. Die Kathodenseite der MEA wurde mit einer Platin-MWNT-Elektrode versehen (Probe 030608-1), wobei die Beladung jeweils 2 mg cm⁻² betrug. Die MEA wurde mit Gasdiffusionslagen versehen, in das Zellgehäuse eingebaut und zunächst wie gewohnt im Wasserstoff/Sauerstoff-Modus betrieben.

Nach dem beidseitigen Spülen der Zelle mit Stickstoff wurde die Wasserstoffleitung entfernt und durch den Anschluss einer Peristaltik-Pumpe ersetzt. Diese fördert eine einmolare Methanol/Wasser-Lösung durch einen Durchlauferhitzer in die Zelle. Der Durchlauferhitzer erwärmt die Lösung auf 90°C, bevor diese in flüssiger Form in die Zelle gelangt. Die Zelltemperatur wird ebenfalls auf 90°C gesetzt. Die Methanollösung wird am Ausgang der Zelle wieder zurück in das Vorratsgefäß geleitet. Eine Füllmenge von 1 l stellt sicher, dass sich die Konzentration an Methanol während des Betriebs nicht signifikant ändert.

Im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb weist die Zelle nach einer kurzen Einlaufphase eine konstante Leistungsdichte von ca. 330 mW cm⁻² auf (Abbildung 10.27). Nach der Umstellung auf Methanolbrennstoff sinkt die Leistung der Zelle stark ab und erreicht lediglich 15 mW cm⁻² (Abbildung 10.28). Zudem muss eine deutlich geringere Leerlaufspannung festgestellt werden. Diese Phänomene sind bei Methanol-Brennstoffzellen bekannt, da die Aktivität des Katalysators im Methanolbetrieb wesentlich geringer ist. Zudem kommt es auf der Kathodenseite durch die hohe Permeabilität der Nafion[®]-Membran für Methanol zu einer Mischpotentialbildung, wodurch die Leerlaufspannung der Zelle stark sinkt. Die Spitzenleistungsdichte ist im Vergleich zu einem konventionellen DMFC-Katalysator nur gering.

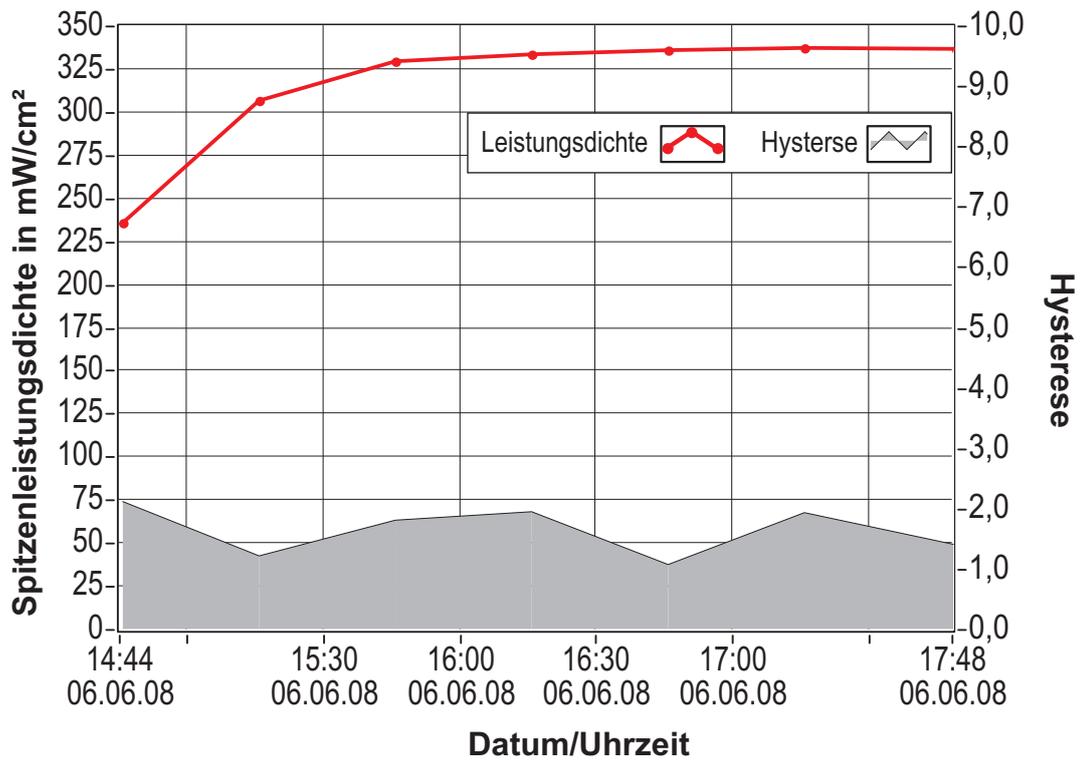


Abbildung 10.27.: Spitzenleistung und Hysterese von MEA 040608-2 (Wasserstoffbetrieb)

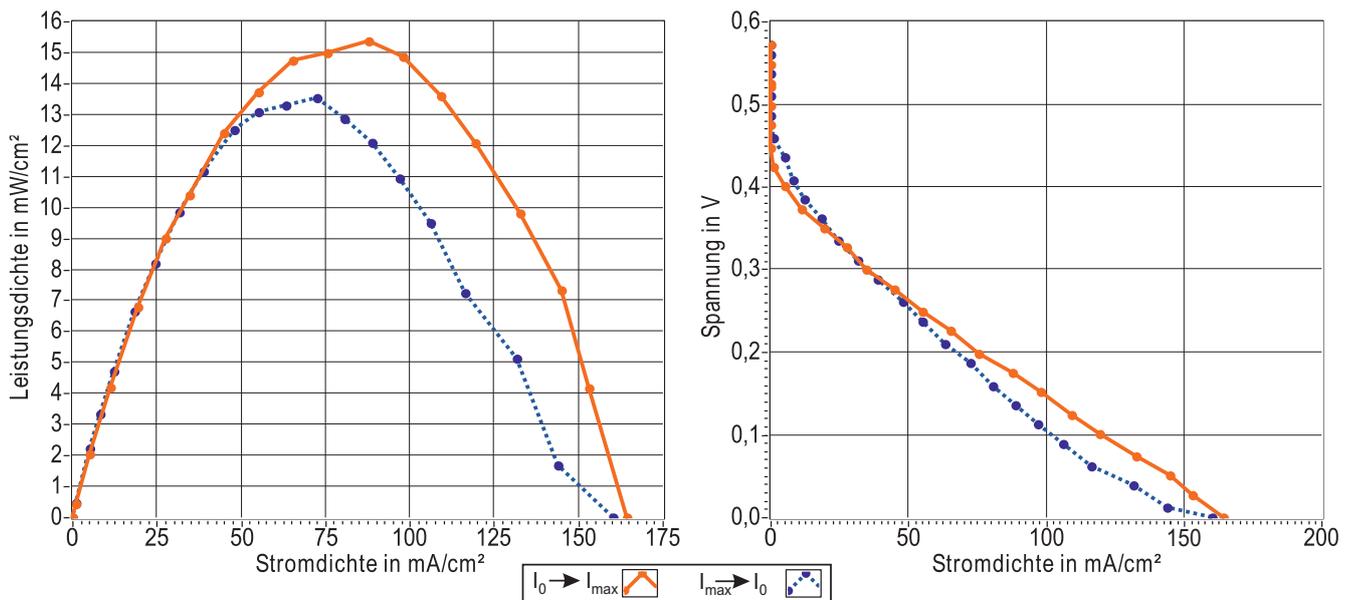


Abbildung 10.28.: UI-Kurve von MEA 040608-2 im Methanol-Betrieb

11 Fazit und Ausblick

11.1 Resümée

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Elektroden für PEM-Brennstoffzellen mit sehr guter Leistungsfähigkeit auf Basis von Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNTs) herzustellen. Die Ziele des EU-Projekts CANAPE konnten größtenteils erfüllt und zum Teil weit übertroffen werden. Verschiedene Verfahren zur Herstellung von Platin-Nanokatalysatoren auf CNTs wurden erprobt. Dabei zeigte die auf einer ungiftigen Wasser/Ethylenglycol-Mischung basierende nasschemische Reduktion von Hexachloroplatinat die besten Resultate, musste aber an die strukturellen Besonderheiten von CNTs angepasst werden. Aufgrund ihres hohen Aspektverhältnisses (Breite/Länge) tendieren CNTs dazu, in wasserbasierten Flüssigkeiten große Bündel zu bilden. Es konnte gezeigt werden, dass Butylacetat hervorragend geeignet ist, diese Bündel aufzubrechen und damit die CNTs für die Beladung mit Nanoteilchen zugänglich zu machen. Das Problem der Unmischbarkeit von Butylacetat und Ethylenglycol konnte durch den Zusatz von flüssigem Nafion[®] aufgehoben werden. Die so unter Ultraschalleinfluss erzeugte Emulsion führte zu einer hervorragenden Verteilung der CNTs, so dass deren Beladung mit Platin auf bis zu 45 Gewichtsprozent gesteigert werden konnte, wobei die Größe der Platinteilchen trotzdem im Optimum von ca. 3 nm blieb. Das als Emulgator eingesetzte Nafion[®] fördert in dem auf diese Weise hergestellten heterogenen Katalysator gleichzeitig die Protonenleitung innerhalb der Elektrode. Der Katalysator wurde mit verschiedenen materialwissenschaftlichen Methoden charakterisiert.

Zur Erzeugung der Elektrode wurden verschiedene Verfahren getestet und beschrieben. Das Airbrush-Verfahren mit beheizter Membran ermöglicht die Erzeugung von sehr dünnen und homogenen Schichten mit lediglich $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ Platin. Auch die so erzeugte Membran-Elektrodeneinheit wurde ausführlich mit bildgebenden Methoden vor und nach dem Einbau in eine Brennstoffzelle untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass auch ein Mehrschichten-aufbau mit Hilfe der Airbrush-Technik möglich ist und dass hierdurch Erkenntnisse über z.B. die Ursache der verringerten Leistung der Brennstoffzelle gewonnen werden können.

Die hergestellten MEAs wurden in selbstentwickelten Brennstoffzellen-Testsystemen auf ihre Leistungsfähigkeit hin untersucht und schrittweise optimiert. Normiert man die dabei erzielten Leistungen, so konnten pro mg Platin bis zu 9,8 A bzw. 2,7 W erzeugt werden. Durch Optimierung des Nafion[®]-Gehalts der Elektrode und der Membrandicke konnte die Spitzenleistungsdichte auf bis zu 770 mW cm^{-2} gesteigert werden. Eine extrem dünne MEA mit Elektroden aus

platinbeladenen Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit geschätzt 50-80 μm Gesamtdicke war somit in der Lage, auf einer kreisrunden Fläche von 35 mm Durchmesser Ströme von bis zu 25 A zu erzeugen.

Das Ziel einer Spitzenleistungsdichte von 20 mW cm^{-2} bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle wurde mit 16 mW cm^{-2} verfehlt, obwohl es gelang, einen Mischkatalysator aus ca. 3 nm großen Platin/Ruthenium-Teilchen auf MWNTs herzustellen. Die aus diesem Elektrodensubstrat hergestellte Brennstoffzelle zeigte jedoch beim Betrieb mit Wasserstoff und Sauerstoff eine gute Leistung. Ein grundlegender Vorteil von Carbon Nanotubes gegenüber bislang verwendetem Ruß hinsichtlich der Langzeitstabilität konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Dies legen Ergebnisse aus der thermogravimetrischen Analyse nahe, unter der Annahme, dass die Stabilität des Elektrodenmaterials in sauerstoffreicher Umgebung bei erhöhten Temperaturen mit den Bedingungen an der Kathode der PEM-Brennstoffzelle korreliert. Dieser Beweis muss noch durch vergleichende Untersuchungen erbracht werden.

Die Lebensdauer, Stabilität und Leistungskonstanz der CNT-basierten Elektroden bedarf noch der Verbesserung. So wurde im gesamten Verlauf zumeist ein kontinuierlicher Abfall der Spitzenleistungsdichte bei Langzeittests beobachtet, dessen Ursache unbekannt blieb. Bei einem Teil der Proben war diese Degeneration reversibel und konnte durch eine Ruhezeit der MEA rückgängig gemacht werden. Dies könnte auf einen nicht optimalen Wasserhaushalt der Elektrode hindeuten. Dieser wird jedoch von sehr vielen Parametern beeinflusst, die sich während der Betriebszeit der Zelle zum Teil gravierend ändern können. Eine verlässliche kontrollierbare Gasbefeuchtung erscheint als guter Ansatz, die vorhandenen Unsicherheiten zu verringern.

Es hat sich gezeigt, dass Erfahrungen beim Betrieb der Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle nicht ohne Weiteres auf die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle übertragbar sind. Um hier weitere Fortschritte zu erzielen wäre eine Konzentration der Entwicklungsarbeit auf diesen Brennstoffzellentyp erforderlich. Um die Reproduzierbarkeit der Elektrodenherstellung zu verbessern wurde ein Konzept für einen vollautomatischen Sprühstand entwickelt und zum Teil umgesetzt, aber aus Zeitgründen nicht vollständig realisiert. Das Konzept der mehrlagigen Elektrode sollte im Rahmen von Langzeitversuchen weiter verfolgt werden. Es könnte wertvolle Hinweise auf die Mechanismen der Degradation des Katalysators durch Auflösung und Wanderung während des Brennstoffzellenbetriebs geben. Zudem könnte damit der Gehalt von Nafion[®] und PTFE in der Elektrode optimiert werden.

11.2 Die Zukunft der PEM-Brennstoffzelle

Obwohl die PEM-Brennstoffzelle in der Öffentlichkeit immer wieder als Energiewandler der Zukunft beschrieben wird, ist der Zeitpunkt ihres kommerziellen Erfolgs immer noch nicht absehbar. Ursache sind hohe Preise für die verwendeten Materialien und eine im Vergleich dazu unzureichende Lebensdauer. Bislang konnte noch kein langzeitstabiler und preiswerter Kataly-

sator gefunden werden, der das bislang verwendete Platin ersetzen könnte. Eine Ursache für die langsamen Fortschritte bei dieser Brennstoffzellentechnologie ist auch, dass grundlegende Prozesse ihrer Funktion im Einzelnen noch unverstanden sind: elektronenstrahlbasierte bildgebende Verfahren wie TEM und SEM liefern zwar Daten der *Struktur* eines Materials mit extrem guter Auflösung, wobei allerdings geprüft werden muss, ob die untersuchte Menge tatsächlich repräsentativ für die Grundgesamtheit ist. Während des Betriebs einer Zelle sind Daten über die *Funktion* - wenn überhaupt - nur mit sehr hohem Aufwand zu gewinnen. Wissenschaftlicher Erkenntnisgewinn basiert daher leider immer noch viel zu oft auf der Strategie „Versuch und Irrtum“, was die Effizienz der Forschung nicht gerade begünstigt. Auswege aus diesem Dilemma bieten in-situ-Methoden, die einen Einblick in die während des Betriebs der PEM-Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse liefern. Hier sind z.B. XAFS (C. Roth et al.) [CEM⁺09], [RBB⁺05] [RMB⁺02] oder Neutronenradiographie (C.Hartnig et al) [HMK⁺08] zu nennen. Eine Erweiterung der bildgebenden Verfahren liefert die Tomographie. Daneben verhilft auch die Segmentierung des Gehäuses zu orts aufgelösten Informationen. So konnten Schneider et al. [SKWS05a] an einer segmentierten Zelle Impedanzspektroskopie durchführen. Besonders wertvoll sind auch Daten, die aus einer kombinierten Anwendung verschiedener Untersuchungsmethoden resultieren [SKWS05b]. Besonders der Einfluss von Wasser in Membran und Elektrode muss weiter erforscht werden, sollte es nicht gelingen, ein stabiles Membranmaterial zu entwickeln, dessen Protonenleitung von Wasser unabhängig ist.

Eine zweite Herausforderung für die Brennstoffzellenforschung ist die Verbesserung der Langzeitstabilität. Langzeittests, die die Ursachen der Degradation einer Elektrode erklären, bedürfen einer exakten Wiederholbarkeit der Herstellungsprozesse, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Exakte Wiederholbarkeit bedingt Präzision und bedeutet, dass der finanzielle und technische Aufwand für einen Prozess stark steigt. Um Testreihen über lange Zeiträume durchzuführen, müssen entsprechende Testsysteme in genügender Anzahl vorhanden sein. Auch dies ist finanziell aufwändig. An den raschen Fortschritten der Lithium-Ionen-Zellen in letzter Zeit ist aber gut zu erkennen, dass eine komplexe Technologie genau dann Auftrieb erhält, wenn sie für einen gewissen Anwendungsfall einzigartig geeignet erscheint. In diesem Fall war der Bedarf an elektrischen Energiespeichern mit hoher Energiedichte für Mobilfunkgeräte die treibende Kraft und führte auf diesem Sektor zu einem massiven Einsatz privater Forschungsmittel. Durch Fortschritte auf diesem Gebiet erschließen sich dann neue Anwendungsfelder wie z.B. im Bereich der Elektromobilität.

Ziel der zukünftigen Forschung muss es daher sein, der PEM-Brennstoffzelle zu einem einzigartigen Vorteil zu verhelfen, der ihr auch einen kommerziellen Erfolg ermöglicht. Langzeitstabilität und eine wettbewerbsfähige Kostenstruktur sind hierzu der Schlüssel.

Literaturverzeichnis

- [And02] ANDREAUS, Bernhard: *Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie*, Lausanne, Diss., 2002
- [Ant08] ANTONIETTI, Markus: *Untersuchung von Nafion-Lösung hinsichtlich zugefügter Tenside am Fraunhofer Institut für Polymerforschung, Gespräch*. 2008
- [BAW06] BATURINA, Olga A. ; AUBUCHON, Steven R. ; WYNNE, Kenneth J.: Thermal Stability in Air of Pt/C Catalysts and PEM Fuel Cell Catalyst Layers. In: *Chemistry of Materials* 18 (2006), März, Nr. 6, 1498–1504. <http://dx.doi.org/10.1021/cm052660e>. – DOI 10.1021/cm052660e
- [BB78] BAKER, R.T.L ; BARBER, M.A: The formation of filamentous carbon. In: *Chemistry and Physics of Carbon* 14 (1978)
- [BBB⁺91] BOENNEMANN, Helmut ; BRIJOUX, Werner ; BRINKMANN, Rainer ; DINJUS, Eckard ; JOUSSEN, Thomas ; KORALL, Barbara: Erzeugung von kolloiden Übergangsmetallen in organischer Phase und ihre Anwendung in der Katalyse. In: *Angewandte Chemie* 103 (1991), Nr. 10, 1344–1346. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19911031014>. – DOI 10.1002/ange.19911031014
- [BET38] BRUNAUER, Stephen ; EMMETT, P. H. ; TELLER, Edward: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), Februar, Nr. 2, 309–319. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>. – DOI 10.1021/ja01269a023
- [BPC⁺04] BOCK, Christina ; PAQUET, Chantal ; COUILLARD, Martin ; BOTTON, Gianluigi A. ; MACDOUGALL, Barry R.: Size-Selected Synthesis of PtRu Nano-Catalysts: Reaction and Size Control Mechanism. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Juni, Nr. 25, 8028–8037. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0495819>. – DOI 10.1021/ja0495819
- [BRA⁺09] BANGARUSAMPATH, D.S. ; RUCKDAESCHEL, Holger ; ALTSTAEDT, Volker ; SANDLER, Jan K. ; GARRAY, Didier ; SHAFFER, Milo S.: Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone) multi-wall carbon nanotube composites. In: *Polymer* 50 (2009), November, Nr. 24, 5803–5811. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.061>. – DOI 10.1016/j.polymer.2009.09.061. – ISSN 0032–3861
- [CEM⁺09] CROZE, Virginie ; ETTINGSHAUSEN, Frank ; MELKE, Julia ; SOEHN, Matthias ; STUERMER, Dominic ; ROTH, Christina: The use of in situ X-ray absorption spectroscopy in applied fuel cell research. In: *Journal of Applied Electrochemistry* (2009), Mai. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-009-9919-x>. – DOI 10.1007/s10800-009-9919-x
- [CPRG05] CARMO, M. ; PAGANIN, VA. ; ROSOLEN, J.M. ; GONZALEZ, E.R.: Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. In:

Journal of Power Sources 142 (2005), März, Nr. 1-2, 169–176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.10.023>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2004.10.023. – ISSN 0378–7753

- [CRL⁺04] COUTANCEAU, C. ; RAKOTONDRAINIBÉ, A.F. ; LIMA, A. ; GARNIER, E. ; PRONIER, S. ; LÉGER, J.-M. ; LAMY, C.: Preparation of Pt–Ru bimetallic anodes by galvanostatic pulse electrodeposition: characterization and application to the direct methanol fuel cell. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004), Nr. 1, 61–66. <http://dx.doi.org/10.1023/B:JACH.0000005578.83646.3a>. – DOI 10.1023/B:JACH.0000005578.83646.3a
- [DDJ⁺02] DRESSELHAUS, M. S. ; DRESSELHAUS, G. ; JORIO, A. ; FILHO, A. G. S. ; SAITO, R.: Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. In: *Carbon* 40 (2002), Nr. 12, 2043–2061. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00066-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00066-0). – DOI 10.1016/S0008-6223(02)00066-0. – ISSN 0008–6223
- [DuP09a] DuPONT FUELCELLS USA: *Nafion NRE212 Properties*. 2009. – DuPont Document dfc201.pdf
- [DuP09b] DuPONT FUELCELLS USA: *Nafion TGA Properties*. 2009. – DuPont Document dfc301.pdf
- [EMW09] EDER, D. ; MOTTA, M. ; WINDLE, A. H.: Iron-doped Pt–TiO₂ nanotubes for photo-catalytic water splitting. In: *Nanotechnology* 20 (2009), Nr. 5, 055602. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0957-4484/20/5/055602/>. – ISSN 0957–4484
- [Ert07] ERTL, Gerhard: *Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity - Nobel Lecture*. 2007
- [Foe09] FOELL, H: *Hyperscript Einführung in die Materialwissenschaft I*. http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/index.html. http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/index.html. Version: 2009
- [Fri08] FRIEDRICH, Jürgen: Innovationsreport 2008 FCELL / Daimler AG. 2008 (1). – Forschungsbericht. – last seen: March 2009
- [GK02] GÜLZOW, Erich ; KAZ, Till: New results of PEFC electrodes produced by the DLR dry preparation technique. In: *Journal of Power Sources* 106 (2002), April, Nr. 1-2, 122–125. [http://dx.doi.org/doi:DOI:10.1016/S0378-7753\(01\)01030-8](http://dx.doi.org/doi:DOI:10.1016/S0378-7753(01)01030-8). – DOI doi: DOI: 10.1016/S0378-7753(01)01030-8. – ISSN 0378–7753
- [GWK⁺04] GOJNY, F. H. ; WICHMANN, M. H. G. ; KÖPKE, U. ; FIEDLER, B. ; SCHULTE, K.: Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. In: *Composites Science and Technology* 64 (2004), November, Nr. 15, 2363–2371. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.04.002>. – DOI 10.1016/j.compscitech.2004.04.002. – ISSN 0266–3538
- [Har08] HARTKOPF, Prof. Dr. T.: *Vorlesungsscript Rationelle Energieverwendung*. FG Regenerative Energien, 2008

- [HCL⁺04] HE, Zhibin ; CHEN, Jinhua ; LIU, Dengyou ; TANG, Hao ; DENG, Wei ; KUANG, Yafei: Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation. In: *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004), Juni, Nr. 2-3, 396–401. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.030>. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2004.01.030. – ISSN 0254–0584
- [HCR⁺04] HINDS, Bruce J. ; CHOPRA, Nitin ; RANTELL, Terry ; ANDREWS, Rodney ; GAVALAS, Vasilis ; BACHAS, Leonidas G.: Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes. In: *Science* 303 (2004), Nr. 5654, 62–65. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1092048>. – DOI 10.1126/science.1092048
- [HLS⁺04] HELVEG, Stig ; LOPEZ-CARTES, Carlos ; SEHESTED, Jens ; HANSEN, Poul L. ; CLAUSEN, Bjerne S. ; ROSTRUP-NIELSEN, Jens R. ; ABILD-PEDERSEN, Frank ; NORSKOV, Jens K.: Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. In: *Nature* 427 (2004), Nr. 6973, 426–429. <http://dx.doi.org/10.1038/nature02278>. – DOI 10.1038/nature02278. – ISSN 0028–0836
- [HMK⁺08] HARTNIG, Ch. ; MANKE, I. ; KARDJILOV, N. ; HILGER, A. ; GRÜNERBEL, M. ; KACZEROWSKI, J. ; BANHART, J. ; LEHNERT, W.: Combined neutron radiography and locally resolved current density measurements of operating PEM fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 176 (2008), Februar, Nr. 2, 452–459. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.058>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.08.058. – ISSN 0378–7753
- [Iij91] IJIMA, Sumio: Helical microtubules of graphitic carbon. In: *Nature* 354 (1991), November, Nr. 6348, 56–58. <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>. – DOI 10.1038/354056a0
- [ino09] *Inorganic Crystal Structure Database V 1.4.6*. Karlsruhe, 2009
- [Jah01] JAHNY, Karsten: *Amphiphile Polyurethan-Makromere als Emulgatoren und Comonomere für die heterophasige Polymerisation hydrophober Monomere*, TU Dresden, Diss., 2001
- [JB88] JANDER, Gerhart ; BLASIUS, Ewald: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Mit Ausnahme der quantitativen Analyse*. (Bericht. Nachdr. d. 12. Aufl. 1983). 1988. – ISBN 3777604399
- [JGS03] JIANG, Linqin ; GAO, Lian ; SUN, Jing: Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (2003), April, Nr. 1, 89–94. [http://dx.doi.org/doi:DOI:10.1016/S0021-9797\(02\)00176-5](http://dx.doi.org/doi:DOI:10.1016/S0021-9797(02)00176-5). – DOI doi: DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00176-5. – ISSN 0021–9797
- [JMB⁺97] JOURNET, C. ; MASER, W. K. ; BERNIER, P. ; LOISEAU, A. ; CHAPELLE, M. L. I. ; LEFRANT, S. ; DENIARD, P. ; LEE, R. ; FISCHER, J. E.: Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. In: *Nature* 388 (1997), Nr. 6644, S. 756–758. – ISSN 0028–0836
- [Kas08] KASERER, Sebastian: *Aufbau eines RDE-Messtandes und Messung der Sauerstoffreduktion an reinem Platin*. 2008

- [KHLK03] KRUPKE, Ralph ; HENNRICH, Frank ; LOHNEYSSEN, Hilbert v. ; KAPPES, Manfred M.: Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. In: *Science* 301 (2003), Juli, Nr. 5631, 344–347. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1086534>. – DOI 10.1126/science.1086534
- [Kin04] KINGE, Sachin: *PEM-Fuel Cell Catalysts from Nanoscopic Precursors : a Comparative Study*. <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2005/1143/>. Version: Dezember 2004. <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2005/1143/>
- [Kni09] KNIPPEL, Julian: *Untersuchung von PEM-Brennstoffzellen-Katalysatoren auf Basis von Carbon Nanotubes mit Hilfe von Cyclovoltammetrie*. Studienarbeit Darmstadt, Juni 2009
- [Leb09] LEBERT, Michael: *Characterization of Carbon Nanotube Gas Diffusion Electrodes for Low Temperature H₂/O₂ Fuel Cells*, Autonomous University of Madrid, Diss., 2009
- [LSZ⁺06] LIU, Hansan ; SONG, Chaojie ; ZHANG, Lei ; ZHANG, Jiujuun ; WANG, Haijiang ; WILKINSON, David P.: A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 155 (2006), April, Nr. 2, 95–110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.030>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.01.030. – ISSN 0378–7753
- [Luc99] LUCATO, S dos Santos e.: *LINCE*. TUD FB Materialwissenschaften, 1999
- [McC01] McCASH, Elaine M.: *Surface chemistry*. Oxford ;, 2001. – ISBN 0198503288
- [Mic06] MICHAEL STRÖCK: *Allotrope des Kohlenstoffs*. 2006. – Wikipedia-Grafik
- [MTU09] MTU FRIEDRICHSHAFEN: *MTU Hot Module*. 2009. – <http://www.mtu-online.com/mtuonsite-energy/produkte/brennstoffzellensysteme>
- [NKK05] NARAYANAN, S.R. ; KUMTA, P. ; KIM, Y.: Novel Sol-Gel Process for Preparation of Fuel Cell Catalysts. In: *NASA Tech Briefs* NPO-30500 (2005), Oktober
- [OA07] OUS, T. ; ARCOUMANIS, C.: Visualisation of water droplets during the operation of PEM fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 173 (2007), November, Nr. 1, 137–148. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.075>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.04.075. – ISSN 0378–7753
- [OEK76] OBERLIN, A. ; ENDO, M. ; KOYAMA, T.: Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. In: *Journal of Crystal Growth* 32 (1976), März, Nr. 3, 335–349. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9). – DOI 10.1016/0022-0248(76)90115-9. – ISSN 0022–0248
- [OHL02] ODOM, Teri W. ; HUANG, Jin-Lin ; LIEBER, Charles M.: STM studies of single-walled carbon nanotubes. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002), Nr. 6, R145–R167. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0953-8984/14/6/201/>. – ISSN 0953–8984
- [Par05] PARSEGIAN, V. A.: *Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*. Cambridge University Press, 2005. – ISBN 0521547784

-
- [Qui02] QUINTUS, Martin: *Kompositelektroden und -Membranen für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen*, Universität Stuttgart, Diss., 2002
- [RBB⁺05] ROTH, Christina ; BENKER, Nathalie ; BUHRMESTER, Thorsten ; MAZUREK, Marian ; LOSTER, Matthias ; FUESS, Hartmut ; KONINGSBERGER, Diederik C. ; RAMAKER, David E.: Determination of O[H] and CO Coverage and Adsorption Sites on PtRu Electrodes in an Operating PEM Fuel Cell. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), Oktober, Nr. 42, 14607–14615. <http://dx.doi.org/10.1021/ja050139f>. – DOI 10.1021/ja050139f
- [RMB⁺02] ROTH, Christina ; MARTZ, Nathalie ; BUHRMESTER, Thorsten ; SCHERER, Joachim ; FUESS, Hartmut: In-situ XAFS fuel cell measurements of a carbon-supported Pt-Ru anode electrocatalyst in hydrogen and direct methanol operation. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), Nr. 15, 3555–3557. <http://dx.doi.org/10.1039/b204293b>
- [RMH⁺02] ROTH, C. ; MARTZ, N. ; HAHN, F. ; LEGER, J.-M. ; LAMY, C. ; FUESS, H.: Characterization of Differently Synthesized Pt-Ru Fuel Cell Catalysts by Cyclic Voltammetry, FTIR Spectroscopy, and in Single Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002), November, Nr. 11, E433–E439. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1511191>. – DOI 10.1149/1.1511191
- [Rob08] ROBERTSON, John: *Carbon Nanotubes for Applications in Electronics, Catalysis, Composites and Nano-Biology* / Cambridge University. 2008 (4). – final public technical report
- [Rot02] ROTH, Christina: *Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung rußgeträgerter Pt-Ru und Pt-Ru-W Katalysatoren für die Anwendung in Membran-Brennstoffzellen*, TU Darmstadt, PhD-Thesis, 2002. <http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?idn=965228568>
- [RPJ04] ROEN, L. M. ; PAIK, C. H. ; JARVI, T. D.: Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004), Nr. 1, A19–A22. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1630412>. – DOI 10.1149/1.1630412
- [RR01] ROISNEL, T. ; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, Juan: WinPLOTTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. In: *Material Science Forum* 374 (2001), S. 118–123. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118
- [RSD03] R. SAITO, G. D. ; DRESSELHAUS, M. S.: *Physical properties of carbon nanotubes*. London : Imperial College Press, 2003. – ISBN 1–86094–093–5 ; 1–86094–223–7
- [RZ09] ROTH, Christina ; ZILS, Susanne: *Scriptum Brennstoffzellen*. 2009
- [Sch08] SCHEIBA, Frieder: *Electrode Structures of Polyme-Electrolyte Fuel Cells (PEFC)*, TU Darmstadt, Diss., 2008
- [SCK03] SERP, Philippe ; CORRIAS, Massimiliano ; KALCK, Philippe: Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. In: *Applied Catalysis A: General* 253 (2003), Oktober, Nr. 2, 337–358. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00549-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00549-0). – DOI 10.1016/S0926-860X(03)00549-0. – ISSN 0926–860X

-
- [SGB99] SCHMIDT, T. J. ; GASTEIGER, H. A. ; BEHM, R. J.: Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst. In: *Electrochemistry Communications* 1 (1999), Nr. 1, 1–4. [http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481\(98\)00004-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481(98)00004-6). – DOI 10.1016/S1388-2481(98)00004-6. – ISSN 1388-2481
- [SKAE05] SAQUING, Carl D. ; KANG, Dafei ; AINDOW, Mark ; ERKEY, Can: Investigation of the supercritical deposition of platinum nanoparticles into carbon aerogels. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (2005), Mai, Nr. 1-3, 11–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.11.019>. – DOI 10.1016/j.micromeso.2004.11.019. – ISSN 1387-1811
- [SKWS05a] SCHNEIDER, I. A. ; KUHN, H. ; WOKAUN, A. ; SCHERER, G. G.: Study of Water Balance in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by Locally Resolved Impedance Spectroscopy. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), Dezember, Nr. 12, A2383–A2389. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2121739>. – DOI 10.1149/1.2121739
- [SKWS05b] SCHNEIDER, I.A. ; KRAMER, D. ; WOKAUN, A. ; SCHERER, G.G.: Spatially resolved characterization of PEFCs using simultaneously neutron radiography and locally resolved impedance spectroscopy. In: *Electrochemistry Communications* 7 (2005), Dezember, Nr. 12, 1393–1397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2005.09.017>. – DOI 10.1016/j.elecom.2005.09.017. – ISSN 1388-2481
- [SW08] SINHA, Puneet K. ; WANG, Chao-Yang: Liquid water transport in a mixed-wet gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell. In: *Chemical Engineering Science* 63 (2008), Februar, Nr. 4, 1081–1091. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.11.007>. – DOI 10.1016/j.ces.2007.11.007. – ISSN 0009-2509
- [Tac08] TACK, Tilmann: *Untersuchung des Einflusses von hydrophobem Material auf die Leistungsfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen mit Kohlenstoff-Nanotube-Elektroden*. Studienarbeit, Darmstadt, 2008
- [TOG⁺06] THEODORAKAKOS, A. ; OUS, T. ; GAVAISES, M. ; NOURI, J.M. ; NIKOLOPOULOS, N. ; YANAGIHARA, H.: Dynamics of water droplets detached from porous surfaces of relevance to PEM fuel cells. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006), August, Nr. 2, 673–687. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.021>. – DOI 10.1016/j.jcis.2006.04.021. – ISSN 0021-9797
- [UAEO95] UCHIDA, Makoto ; AOYAMA, Yuko ; EDA, Nobuo ; OHTA, Akira: New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995), Februar, Nr. 2, 463–468. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2044068>. – DOI 10.1149/1.2044068
- [Vat08] VATH, Andreas: *Dreidimensionale dynamische Modellierung und Berechnung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellensystemen*, TU Darmstadt, Diss., 2008
- [VLM⁺06] VATH, Andreas ; LEMES, Zijad ; MÄNCHE, Hubert ; SÖHN, Matthias ; NICOLOSO, Norbert ; HARTKOPF, Thomas: Dynamic modelling and hardware-in-the-loop testing of PEMFC. In: *Journal of*

Power Sources 157 (2006), Juli, Nr. 2, 816–827. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.102>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.02.102. – ISSN 0378–7753

- [WG92a] WILSON, M. S. ; GOTTESFELD, S.: Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 22 (1992), Nr. 1, 1–7. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01093004>. – DOI 10.1007/BF01093004
- [WG92b] WILSON, Mahlon S. ; GOTTESFELD, Shimshon: High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992), Februar, Nr. 2, L28–L30. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2069277>. – DOI 10.1149/1.2069277
- [Wir06] WIRTH, Tobias: *Growth of carbon nanostructures on ordered and disordered carbon substrates*. Diplomarbeit Universität Kassel, 2006
- [XGZS04] XIE, Jian ; GARZON, Fernando ; ZAWODZINSKI, Thomas ; SMITH, Wayne: Ionomer Segregation in Composite MEAs and Its Effect on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), Juli, Nr. 7, A1084–A1093. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1756887>. – DOI 10.1149/1.1756887
- [YLD⁺00] YU, Min-Feng ; LOURIE, Oleg ; DYER, Mark J. ; MOLONI, Katerina ; KELLY, Thomas F. ; RUOFF, Rodney S.: Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. In: *Science* 287 (2000), Nr. 5453, 637–640. <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5453.637>. – DOI 10.1126/science.287.5453.637
- [You05] YOUNG, Thomas: An Essay on the Cohesion of Fluids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805), 65–87. <http://dx.doi.org/10.2307/107159>. – DOI 10.2307/107159. – ISSN 02610523. – ArticleType: primary_article / Full publication date: 1805 / Copyright © 1805 The Royal Society
- [YR04] YUAN, Fangli ; RYU, Hojin: The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibres with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell. In: *Nanotechnology* 15 (2004), Nr. 10, S596–S602. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0957-4484/15/10/017/>. – ISSN 0957–4484
- [ZLB⁺08] ZHANG, Jian ; LIU, Xi ; BLUME, Raoul ; ZHANG, Aihua ; SCHLOGL, Robert ; SU, Dang S.: Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. In: *Science* 322 (2008), Oktober, Nr. 5898, 73–77. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1161916>. – DOI 10.1126/science.1161916
- [ZLGP98] ZOVAL, J. V. ; LEE, J. ; GORER, S. ; PENNER, R. M.: Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallites with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Februar, Nr. 7, 1166–1175. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9731967>. – DOI 10.1021/jp9731967

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Verschiedene Brennstoffzellentypen [Har08]	12
2.2.	Schemazeichnung PEM-Brennstoffzelle	14
2.3.	Dreiphasengrenze innerhalb einer Brennstoffzellenelektrode	15
2.4.	Qualitative U/I-Kennlinie einer Brennstoffzelle	17
2.5.	Theoretischer Wirkungsgrad - Vergleich Carnot-Prozess und Brennstoffzelle	18
2.6.	Nafion [®] -Strukturformel	21
2.7.	Schematische Darstellung eines Nafion [®] -Kanals [Vat08]	22
2.8.	GDL-Materialien Carbon Cloth (links) und Toray Paper (rechts)	22
2.9.	Wassertransportmechanismen in der PEM-Brennstoffzelle	24
2.10.	Verschiedene Benetzungszustände	25
2.11.	Kapillareffekt bei Wasser/Glas (links) und Quecksilber/Glas (rechts)	27
2.12.	Optimale vertikale Strukturierung der GDL nach [SW08]	28
2.13.	Korrelationen zwischen Eigenschaften und Herstellungsparametern	31
3.1.	Allotrope des Kohlenstoffs: a) Diamand, b) Graphit, c) Lonsdaleit, d)-f) Fullerene, g) amorpher Kohlenstoff, h) Kohlenstoffnanoröhre [Mic06]	35
3.2.	„Aufrollwinkel“ der Carbon Nanotubes	36
3.3.	Zigzag-SWNT (links) und Armchair-SWNT (rechts)	36
3.4.	Schema der Bildung von Carbon Nanofibres an Katalysatorpartikeln	39
3.5.	In situ TEM-Aufnahmen vom Wachstum einer MWNT [HLS ⁺ 04]	40
3.6.	Flexibilität von CNTs [Rob08]	41
3.7.	Feldemitter auf CNT-Basis aus [Rob08]	43
4.1.	Beispiel: Ausmessen des Abstands zwischen den Röhren einer MWNT	47
4.2.	Atomgitter und Glanzwinkel	50
4.3.	XRD-Probenhalter STOE STADI P	51
4.4.	Pulverdiffraktogramme von Probe 060307-1 und reinen MWNTs	51
4.5.	Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle für Cyclovoltammetrie [Kas08]	55
4.6.	Zyklovoltammetrie-Messstand	56
5.1.	Reaktionsverlauf mit und ohne Katalysator	60
5.2.	Katalytisch gezündetes Wasserstoff-Feuerzeug	60
5.3.	Wulff'sche Konstruktion eines fcc-Katalysatorpartikels	62
5.4.	Oberfläche und Atomanzahl in Abhängigkeit der Clustergröße	63
5.5.	Strukturformel von Butylacetat	66
5.6.	Rundkolben mit CNT-Butylacetat und Ethylenglycol-K ₂ PtCl ₆	66

5.7.	Tenside in wässriger Flüssigkeit	68
5.8.	Nafion [®] und Perfluoroctansulfonsäure	68
5.9.	Änderung der Eigenschaften in Abhängigkeit der Micell-Konzentration ([Jah01])	69
5.10.	Eingabebereich der Synthese-Berechnungstabelle	72
5.11.	Schema der Galvanik-Anordnung	73
5.12.	Test einer langsamen Pulsfolge	75
5.13.	Galvanostatische Pulsfolge	76
6.1.	Getrocknetes SNWT-Substrat	80
6.2.	Schemazeichnung Filtration	81
6.3.	AFM-Oberflächenaufnahme eines SWNT-Buckypapers [Leb09]	82
6.4.	Schemazeichnung: Heißpressen	82
6.5.	Vakuumentisch für Airbrush-Beschichtung	83
6.6.	Weg des Sprühkegels auf der Membran	84
7.1.	Foto des Doppelbefeuchter-Teststands	87
7.2.	Edelstahl-Brennstoffzelle mit rundem Gasverteiler	88
7.3.	Hauptprogramm zur Messstand-Steuerung	90
7.4.	IV-Modul zur automatischen Aufnahme von UI-Kennlinien	91
7.5.	Beispiel: Spitzenleistungsdichte und Hysterese (Probe 230908-2)	93
7.6.	Teststand mit dynamischer Feuchteregelung	94
7.7.	Fluidische Skizze des Teststands mit dynamischer Feuchteregelung	95
8.1.	TGA-Massenverlust-Kurve von Elicarb MWNTs	97
8.2.	Vergleich von verschiedenen Vulcan XC-72-Substraten mit Elicarb MWNTs	98
8.3.	Erhöhung der spezifischen CNT-Oberfläche durch oxidative Behandlung	100
8.4.	SWNTs mit hohem Wasseranteil	100
8.5.	Direkt auf Carbon Cloth aufgewachsene CNTs	102
8.6.	Von Si-Wafer auf Nafion übertragene CNTs	103
9.1.	Eintrocknen der Emulsion aus Butylacetat, CNT, Nafion und Ethylenglycol	104
9.2.	Emulsion ohne CNTs, Ethylenglycol-Phase mit Fluorescein gefärbt	105
9.3.	Strukturformeln: Methylacetat (links), Propylacetat, Butylacetat	107
9.4.	CNT-Nafion-Modell in der Emulsion	107
9.5.	TEM-Aufnahme und statistische Auswertung von Probe 260707-1	108
9.6.	TEM-Hochauflösung von Pt-Teilchen auf MWNT (Probe 260707-1)	109
9.7.	Röntgen-Pulver-Diffraktogramm von Probe 260707-1	110
9.8.	Mögliche Gitternetzabstände von Platin und Ruthenium	112
9.9.	Fremdpartikel mit amorpher CNT-Hülle	113
9.10.	Massenverlust und Massenspektrum von Probe 090708-4	114
9.11.	Temperaturen, Partikelgröße und Phasenzustand Probe 291008	117
9.12.	XRD Proben	117
9.13.	ausgewertetes Diffraktogramm von Probe 270508	120

9.14.	SEM-Aufnahme der getrockneten Probe 270508	120
9.15.	Zyklovoltammogramm Pt-MWNT, Pt/Ru-MWNT und MWNT	122
10.1.	SWNT-Elektrode auf Nafion-117, heißgepresst	124
10.2.	DECAL-Vorrichtung und -Platten	125
10.3.	SEM-Aufnahme der Oberfläche von Carbon Cloth (Probe 070807)	127
10.4.	Leistungsfähigkeit von Probe 070807 (H ₂ /O ₂ -Betrieb)	128
10.5.	SEM-Aufnahme der Oberfläche von MEA 050808-2	129
10.6.	SEM-Aufnahme der Schnittfläche von MEA 050808-2	130
10.7.	Leistungsfähigkeit von Probe 300707-2 (H ₂ /O ₂ -Betrieb)	131
10.8.	Kontaktwinkel in Abhängigkeit des PTFE-Gehalts	132
10.9.	Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte von MEA 120208-1	134
10.10.	Spitzenleistungsdichte und Hysterese Probe 120208-1	135
10.11.	Horizontale (links) und vertikale Elektrodenstrukturierung	136
10.12.	Erzeugung einer Zwei-Lagen-Elektrode mittels Filtration	137
10.13.	MEA mit MWNT-Zwischenschicht (rechts) bzw. MWNT-Deckschicht (links)	137
10.14.	Querschnitt von MEA B	140
10.15.	Querschnitt von MEA A	141
10.16.	Brennstoffzellen-Test von Probe B, Zweilagen-Elektrode auf H ₂ -Seite	142
10.17.	Brennstoffzellen-Test von MEA B, Zweilagen-Elektrode auf O ₂ -Seite	143
10.18.	Brennstoffzellen-Test von Probe A, Zweilagen-Elektrode auf H ₂ -Seite	143
10.19.	Brennstoffzellen-Test von Probe A, Zweilagen-Elektrode auf O ₂ -Seite	144
10.20.	Metall-Gittermaske zur Herstellung einer vertikalen Struktur	144
10.21.	Spitzenleistung und Hysterese von MEA 050808-1, Anode vertikal strukturiert	145
10.22.	Brennstoffzellen-Test von MEA 220708, Zweilagen-Elektrode auf H ₂ -Seite	147
10.23.	Spitzenleistung und Hysterese von MEA 220708, Anoden-Zwischenschicht	148
10.24.	Spitzenleistung und Hysterese von MEA 220908-N115	148
10.25.	Brennstoffzellen-Test von MEA 220908-NRE212	150
10.26.	Spitzenleistung und Hysterese von MEA 220908-NRE212	150
10.27.	Spitzenleistung und Hysterese von MEA 040608-2 (Wasserstoffbetrieb)	153
10.28.	UI-Kurve von MEA 040608-2 im Methanol-Betrieb	153
A.1.	Beispiel der Eingabe-Ausgabe-Seite der Synthesetabelle	175
A.2.	Verschiedene Vergleichsspektren für die Massenspektroskopie	176

Tabellenverzeichnis

9.1. Berechnete Zusammensetzung von Probe 090807-4	115
9.2. Entwicklung der Teilchengröße während Synthese von Probe 291008	118

Symbolverzeichnis

ΔH_0	Reaktionsenthalpiedifferenz
ΔS_0	Reaktionsentropiedifferenz
ϵ	dielektrische Leitfähigkeit
η	Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge
λ_e	spezifische Leitfähigkeit
λ_{naf}	Wassergehalt Nafion [®] -Membran
π_c	osmotischer Druck
σ	Oberflächenspannung
σ_L	Oberflächenspannung Flüssigkeit
σ_S	freie Oberflächenenergie
Θ	Streuwinkel, Benetzungswinkel
φ	Potential
\vec{C}_h	Chiraler Vektor einer CNT
E_A	Aktivierungsenergie
U_{th}	Thermoneutrale Zellspannung, Heizspannung
A	Arrhenius-Frequenzfaktor
A	Oberfläche
d	Abstand, Durchmesser
F	Faraday-Konstante
G	Freie Enthalpie
H	Enthalpie
K	Formfaktor (Debye-Scherrer)
k	Reaktionsgeschwindigkeit
m	Masse
p	Druck
R	universelle Gaskonstante
S	Entropie
T	Temperatur
V	Volumen

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscopy
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BSE	Backscattered Electrons
CCD	Charge Coupled Device (Bildsensor)
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CH₃OH	Methanol
CMC	Critical Micellisation Concentration
CNT	Carbon Nanotube
CO	Kohlenmonoxid
CO₂	Kohlendioxid
COOH	Carboxylgruppe
CV	Cyclic Voltammetry
CVD	Chemical Vapor Deposition
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DWNT	Double Wall Carbon Nanotube
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
EW	Equivalent Weight
FET	Field Effect Transistor
FFT	Fast Fourier Transformation
FWHM	Full Width Half Maximum
GC	Glaskohlenstoff
GDL	Gas Diffusion Layer
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff

HNO₃	Salpetersäure
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
KCl	Kaliumchlorid
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
MeOH	Methanol
MFC	Mass Flow Controller
MWNT	Multi Wall Carbon Nanotube
MS	Massenspektroskopie
NaBH	Natrium-Borhydrid
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PC	Polycarbonat
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEM	Polymer Electrolyte Membrane
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon®
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radio Frequency
RHE	Reversible Hydrogen Electrode
SE	Sekundärelektron
SEM	Scanning Electron Microscope
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SWNT	Single Wall Carbon Nanotube
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFE	Tetrafluorethylen
TGA	Thermogravimetrie
USV	Unterbrechungsfreie Stromversorgung
XAFS	X-ray absorption fine structure
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat (Laserkristall)

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Regenerative Energien an der Technischen Universität Darmstadt. Ein Teil dieser Arbeit wurde aus Mitteln des EU-Forschungsprojekts *CANAPE*, *NMP-500096* finanziert.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Hartkopf für die Möglichkeit, meine Promotion am Fachgebiet Regenerative Energien durchführen zu dürfen sowie für die guten Ratschläge bei kritischen Fragen. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Norbert Nicoloso sowie Herrn Dr. Michael Lebert für die guten inhaltlichen Diskussionen und die Zusammenarbeit im EU-Projekt. Mein besonderer Dank gilt Frau Dr.-Ing. Christina Roth (Juniorprofessorin) und Herrn Prof. Dr. Hartmut Fuess, die mir die Arbeit in den Chemielaboratorien der Materialwissenschaft erlaubten und so dieses experimentelle Vorhaben möglich machten. Insbesondere hat die vollkommen unkomplizierte Unterstützung bei der Bereitstellung von Messzeit und Equipment durch die Mitarbeiter des Fachbereichs Materialwissenschaft meine Forschungsarbeit enorm erleichtert. Im Fachbereich Materialwissenschaft habe ich erfahren dürfen, wie förderlich diese vorbildliche fachbereichsübergreifende Arbeitsatmosphäre für das Gelingen einer Arbeit ist. Ganz besonders möchte ich hier den TEM- und XRD-Experten Dominic Stürmer, Jean-Christophe Jaud, Frieder Scheiba, Nathalie Benker, Susanne Zils und Ulrike Kunz für die Durchführung aller Analysen und Aufnahmen danken. Herrn Michael Weber sowie Herrn Korzer und allen Mitarbeitern der Werkstatt der Materialwissenschaft sei hier ausdrücklich für die hervorragende und schnelle Arbeit gedankt.

Ein großes Lob gilt auch meinen Studien- und Diplomarbeitern, Hiwis und Praktikanten, die sich an dieses für Elektrotechniker doch sehr ungewohnte Thema herangetraut und mir eine Menge Arbeit abgenommen haben. Besonders Herrn Tilman Tack gilt mein herzlicher Dank für die Arbeit im Chemielabor.

Andreas Vath, Ekehard Tröster, Iris Schüssler und allen anderen Kollegen des Fachgebiets Regenerative Energien möchte ich sehr herzlich für die vorzügliche Zusammenarbeit und humorvolle Arbeitsatmosphäre danken. Den Mitarbeitern und Freunden des Arbeitskreises Fuess wünsche ich weiterhin ein gutes Gelingen der zahlreichen Feierabend-Grillfeiern - hier haben sich in ungezwungener Atmosphäre viele gute Kontakte und hervorragende Ideen entwickelt.

Schließlich möchte ich den letzten Satz nutzen, um meiner Familie und den vielen guten Freunden zu danken, die mir mit großartiger Unterstützung durch manche schwierige Phase dieser Arbeit geholfen haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Matthias Söhn
Inselstraße 18
64287 Darmstadt

Tel.: 06 151/ 91 45 66 5

E-Mail: matthias.soehn@web.de

Geb. am 18. Oktober 1976 in Bad Schwalbach

Schulbildung

08/1983–07/1987 Grundschule Geisenheim

08/1987–06/1996 St. Ursula-Gymnasium, Geisenheim

Zivildienst

08/1996–08/1997 Hessische Landesanstalt f. Umwelt, Umweltradioaktivität

Studium

10/1997–10/2000 Grundstudium Elektrotechnik TU Darmstadt

10/2000 Wahl der Vertiefungsrichtung Elektromechanische Konstruktion

11/2002–06/2003 Studienarbeit „Wirkdrucksensor mit Referenzerzeugung“

04/2004–07/2004 Diplomarbeit „MF-Wechselrichter für berührungslose Energieübertragung“

07/2004 Abschluss mit Diplom

10/2004–10/2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am FG Regenerative Energien, TU Darmstadt

Publikationen

- [1] CROZE, V. ; ETTINGSHAUSEN, F. ; MELKE, J. ; SOEHN, M. ; STUERMER, D. ; ROTH, C.:
The use of in situ X-ray absorption spectroscopy in applied fuel cell research.
In: *Journal of Applied Electrochemistry* (Mai 2009)
<http://dx.doi.org/10.1007/s10800-009-9919-x>
- [2] KAEMPGEN, M. ; LEBERT, M. ; ROTH, S. ; SOEHN, M. ; NICOLOSO, N.:
Fuel cells based on multifunctional carbon nanotube networks.
In: *Journal of Power Sources* (Juni 2008)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.082>
- [3] LEBERT, M. ; KAEMPGEN, M. ; SOEHN, M. ; WIRTH, T. ; ROTH, S. ; NICOLOSO, N.:
Fuel cell electrodes using carbon nanostructures.
In: *Catalysis Today* (Mai 2009)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.043>
- [4] SOEHN, M. ; LEBERT, M. ; WIRTH, T. ; HOFMANN, S. ; NICOLOSO, N.:
Design of gas diffusion electrodes using nanocarbon.
In: *Journal of Power Sources* (Februar 2008)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.073>
- [5] VATH, A. ; LEMES, Z. ; MÄNCHE, H. ; SÖHN, M. ; NICOLOSO, N. ; HARTKOPF, T.:
Dynamic modelling and hardware-in-the-loop testing of PEMFC.
In: *Journal of Power Sources* (Juli 2006)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.102>

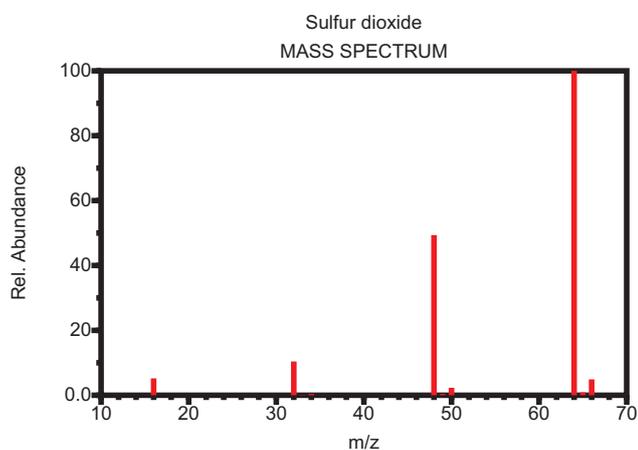
Teil IV.

Anhang

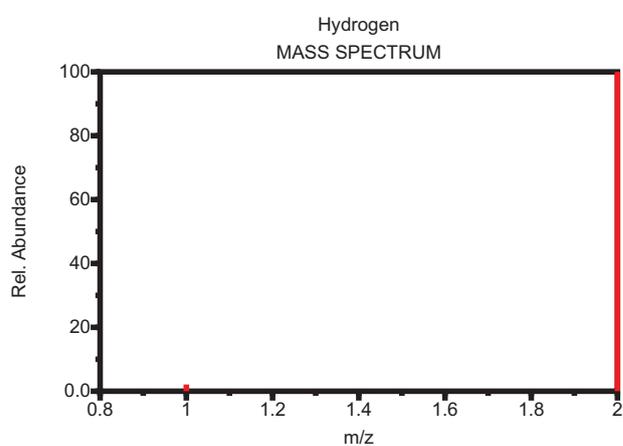
Input		Output			
		material ID:	38MWNT-38Pt-0Ru-25Naf-0Tef		
spraydrying MEAs		clean CNTs			
Cells	3	take	61,9 mg	of	Elicarb MWNT
Cell area	9,6 cm ²	add	93 ml		HNO ₃
Pt loading (one side)	1,0 mg/cm ²	ultrasonicate and stir	41 mins	at	100 W
Ru loading (one side)	0,0 mg/cm ²	dilute with	61,9 ml	of	H ₂ O
m_nafion/m_sum	25%	filtrate, rinse with de-water, remove membrane			
m_ptfe/m_sum	0%	add	61,9 ml	of	Butylacetate
m_CNT/(m_Pt+m_Ru)	100%	ultrasonicate and stir	20 mins	at	100 W
Analysis		prepare Pt precursor			
No of TEM-Samples	1	take	31,0 ml	of	H ₂ O
No of XRD-Samples	1	solve at T=50°C	154,27 mg	of	K ₂ PtCl ₆
No of CV-Samples	1				
Losses		SKIP THIS STEP			
Ru deposition losses	0%	take	- ml	of	Ethylene glycol
Pt deposition losses	0%	solve at T=50°C	- mg	of	RuCl ₃
CNT cleaning losses	0%				
Nafion process losses	0%	create emulsion, deposit Pt			
calculation		put	826 mg	of	5% Nafion-Solution
Carbon Type	MWNT	and	CNT/Butylacetate	in a	250 ml round bottom flask
Carbon Content	38%	add	61,9 ml	of	Ethylene glycol
	57,6 mg	add	Pt precursor solution		
Pt Content	38%	ultrasonicate and stir	20 mins	at	100 W
	57,6 mg	Info: Fluid amount:	155 ml		
Ru Content	0%	heat under reflow to	155 °C	in	stirred oil bath
	0,0 mg	for	120 mins		
Nafion (solid equivalent)	25%	cool down			
	38,4 mg	SKIP THIS STEP			
PTFE-Content	0%	filtrate, rinse with isoprop/water			
	0,0 mg	put	123,8 ml	of	Ethylene glycol
Sum solid mass	153,6 mg	add	Ru precursor solution		
Short name	38MWNT-38Pt-0Ru-25Naf-0Tef	ultrasonicate and stir	20 mins	at	100 W
total dry mass needed	165,1 mg				
metal content after reduction	61,9 mg	heat under reflow to	155 °C	in	stirred oil bath
CNT content after reduction	61,9 mg	for	120 mins		
split to elements, balancing losses:		let mixture cool down overnight while stirring			
CNTs	61,9 mg	filtrate, rinse with 50%isoprop, 50%H ₂ O			
Pt	61,9 mg	create ink			
Ru	0,0 mg	put	composite material	in a	beaker
Nafion	41,3 mg	add	31,0 ml	of	Isopropanol
Teflon	0,0 mg	add	- mg	of	PTFE-solution
		and	31,0 ml	of	H ₂ O
		ultrasonicate and stir	41 min	at	100 W
Standard-Material Code:	38MWNT-50Pt-0Ru-19Naf-13Tef	spray membranes			
		dry	nafion membrane	at 120°C in hot air oven	
		put	dried nafion membrane	on vaccum heat plate	
Produced by:		spray	9,60 ml	on each side	
		TEM-Analysis			
Date:		take	1 drop	of	ink
		add	5 ml	of	Miliq-Wasser
		disperse by ultrasound			
		put a drop on a TEM-grid, dry			
remarks:					
		XRD/CV-Analysis			
		take	10,0 ml		ink
		dry, pulverize			
		should contain	1 mg	CNTs	
			1,0 mg	Pt	
			- mg	Ru	

Abbildung A.1.: Beispiel der Eingabe-Ausgabe-Seite der Synthesetabelle

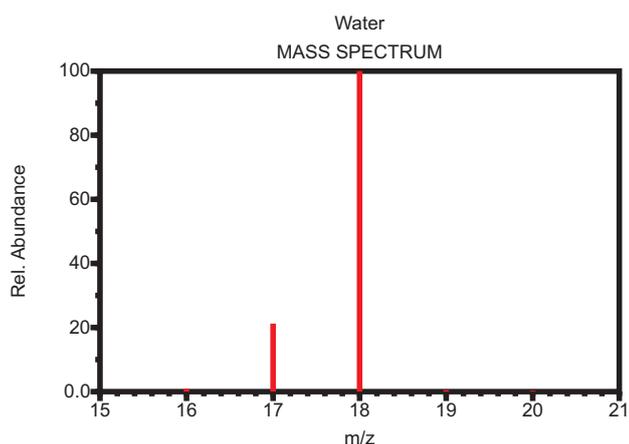
Verschiedene Massenspektren zum Vergleich (Quelle: NIST-Datenbank)



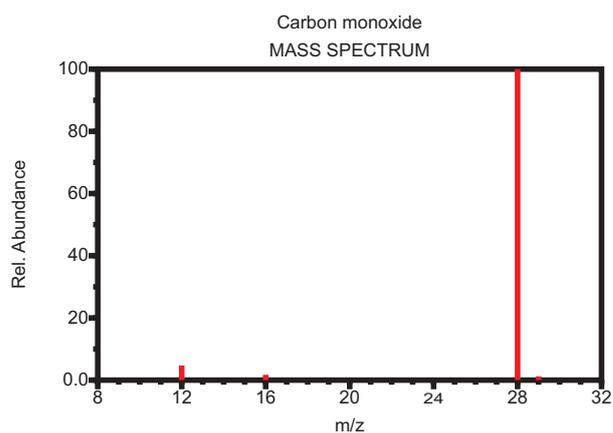
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



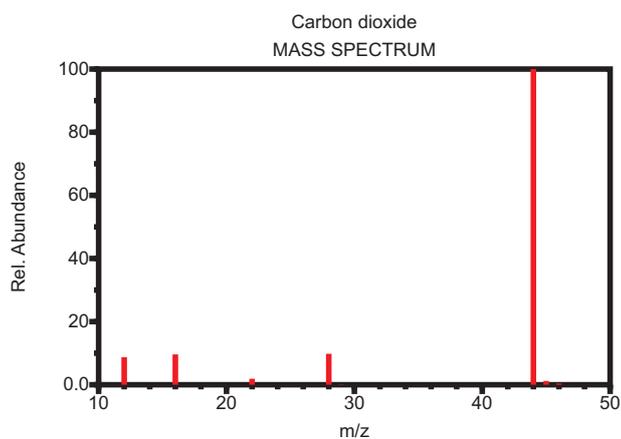
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



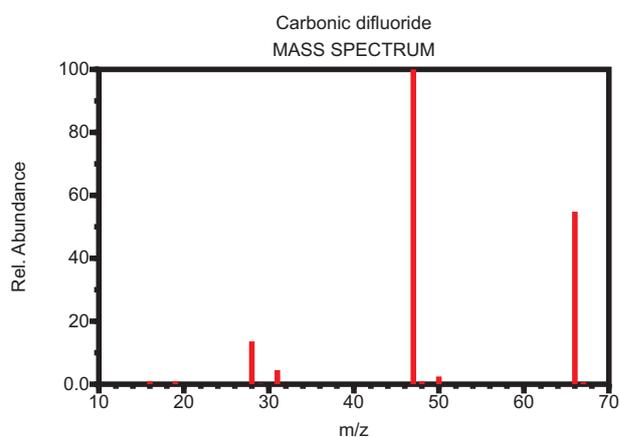
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Abbildung A.2.: Verschiedene Vergleichsspektren für die Massenspektroskopie